



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa

Ocorrência e Prevenção do Risco de Pesticidas em Águas Superficiais e Subterrâneas Potencialmente Usadas para Consumo Humano

Ana Lúcia Viana Rocha Geraldes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Agronómica

Orientadora: Professora Doutora Maria José Antão Pais de Almeida Cerejeira

Co-orientador: Investigador Auxiliar Michiel Adriaan Daam

Júri:

Presidente: Doutora Cristina Maria Moniz Simões de Oliveira, Professora Associada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Maria José Antão Pais de Almeida Cerejeira, Professora Associada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutor Michiel Adriaan Daam, Investigador Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Sofia Barata Antunes Batista Gramacho;

Mestre Emília Cardoso Moura da Silva, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2012

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Professora Maria José Cerejeira e Michiel Daam, pela total disponibilidade, ajuda e apoio em todo o trabalho.

À Engenheira Emília Silva muito obrigada pela disponibilidade e simpatia.

Aos meus colegas e amigos do ISA, em especial à Andreia pelas idas e vindas, pelo apoio nos momentos bons e menos bons.

Aos meus amigos, à Maria, à Andreia e à Filipa, pelas aventuras que vivemos ao longo destes anos.

À minha família, um obrigado muito especial, à minha mãe, ao Victor, à Ritinha, à avó Rosa, à tia Paula, ao Pedro e ao avô Manuel, onde quer que esteja, pelo carinho e apoio incondicional ao longo da minha vida.

Ao Zé, por TUDO.

RESUMO

Este estudo pretendeu caracterizar e prevenir a ocorrência de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas potencialmente usadas para consumo humano, em Portugal Continental, particularmente a ocorrência acima do valor, 0,1 µg/L - valor máximo permitido na legislação para águas destinadas ao consumo humano, na torneira, para pesticidas individuais -, e 0,5 µg/L para o total de pesticidas.

Para caracterizar a informação disponível, foram seleccionados e avaliados os dados disponíveis no Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH), através das redes de qualidade de águas subterrâneas e superficiais e analisou-se nas estações seleccionadas os parâmetros de pesticidas acima do valor 0,1 µg/L, bem como a identificação dos mesmos.

No SNIRH, das 258 estações pertencentes à rede de qualidade das águas superficiais e das 1056 estações referentes à rede de qualidade das águas subterrâneas, deu-se especial atenção a 28 e 24, respectivamente, que apresentaram concentrações de pesticidas e/ou metabolitos superiores a 0,1 µg/L. Procurou-se saber quais os pesticidas registados, em que concentrações, bem como, a Região Hidrográfica e o concelho onde foram detectados.

Perante as limitações detectadas, propôs-se a elaboração de uma metodologia para a selecção de pesticidas a pesquisar nas águas de consumo, ilustrada para a área agrícola no concelho da Golegã, por esta ser uma das zonas mais representativas das principais culturas existentes em Portugal. Além da caracterização da área em causa, efectuou-se uma avaliação da distribuição ambiental prevista e do potencial de lixiviação dos pesticidas homologados para a cultura do milho e tomate.

Deste caso de estudo evidencia-se que, a selecção de pesticidas a pesquisar nas águas para consumo humano, captadas em furos afectados pela actividade agrícola, deveria ter em conta nomeadamente: culturas existentes, características do ecossistema agrícola, solo e hidrologia, quantidades de pesticidas utilizados, as suas propriedades físico-químicas, a sua toxicidade para o Homem, bem como, o seu potencial de contaminação e de lixiviação.

Palavras-chave: pesticidas, água-superficial, água-subterrânea, água destinada ao consumo humano.

ABSTRACT

This study intended to characterize and prevent the occurrence of pesticides found in waters potentially used for human consumption in Continental Portugal, particularly occurrences above the value 0.1 µg/L - maximum value permitted by law, in faucet, for individual pesticides and 0.5 µg/L for the total of pesticides.

To characterize the available information, data from the networks of ground and surface water of the National System of Information on Hydric Resources (SNIRH) were selected. Subsequently, the pesticides with concentrations above the value 0.1 µg/L were identified.

From the existing stations in SNIRH, 258 are a part of the surface water quality network and 1056 to the ground water. Special attention was given to 28 (10.8%) stations of the surface water quality network and 24 (2.3%) stations of the ground water quality network since they presented concentration above the value 0.1 µg/L. To this end, the registered pesticides and their concentrations, as well as the hydrographic region and the district where they were detected, were recorded.

Various limitations in data availability and the methodology currently applied to determine the pesticides to be monitored in freshwater bodies were detected. Therefore, the elaboration of a methodology was proposed for the selection of the pesticides to search for the waters intended for human consumption. Important aspects to be considered in this methodology were illustrated via a case study in a Portuguese agricultural area (Golegã) that is representative for the existing cultures in Portugal. After the characterization of the main crops and pesticides authorized for use in these, the expected environmental distribution and the potential leaching of these pesticides in the maize and tomato cultures were evaluated.

This case study further emphasized the need to base the selection of pesticides to be monitored in waters intended for human consumption on the existing cultures in the area of concern, the soil characteristics, the amount of pesticides used and their toxicity and physical-chemical properties, as well as the contamination and leaching potential of the water compartment.

Keywords: pesticides, surface water, groundwater, water intended for human consumption.

EXTENDED ABSTRACT

Water is a valuable natural resource. Reports from around the world show us that agriculture may lead to contamination of the ground and surface water with pesticides. This fact is of particular importance when the water is used for public supply due to the fact that it may endanger the public health.

The European Commission created Directives to protect the public health from the potential harmful effects caused by the contamination of water intended for human consumption (Directive 98/83/EC). The Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC) establishing a framework for the Community action in the field of water policy, both for groundwater and surface water.

This study intended to characterize the occurrence of pesticides above the parametric value set by legislation (Decree Law 306/2007), i.e. 0.1 µg/L for individual pesticides and 0.5 µg/L for the total of pesticides found in waters destined for human consumption, in Continental Portugal.

From the National System of Information on Hydric Resources (SNIRH), ground water and surface water quality networks were selected. This selection was followed by the analysis of the stations in which the pesticide concentrations were above the values permitted by law mentioned above.

From the existing stations, 258 are a part of the surface water quality network and 1056 belong to the ground water network. Special attention was given to 28 (10.8%) stations of the surface water quality network and 24 (2.3%) stations of the ground water quality network because they presented concentrations above 0.1 µg/L. To this end, the registered pesticides and their concentrations, as well as the hydrographic region and the district in which they were detected, were recorded. In addition, in two of these 24 ground water stations concentrations of total pesticides above 0.5 µg/L were detected.

The pesticides were registered in the stations of the surface water quality network between 1996 and 2009, with the exception of 1997, from which there is no record. For the stations of the ground water quality network only records of the following years were available: 2004, 2005, 2010 and 2011.

Simazine was the most detected pesticide in surface water stations (10 stations). In the groundwater stations, alachlor, atrazine, diuron (6 stations) and the metabolite desethylatrazine (5 stations) were recorded. Every hydrographic region presented one or more pesticides in at least one of their surface water stations. Only 3 hydrographic regions presented pesticides in their groundwater stations. The counties that presented more pesticides above 0.1 µg/L were

Elvas (surface water) and Golegã (groundwater). simazine, terbuthylazine, metolachlor and molinate presented values of concentration superior to the guideline values of the World Health Organization.

Various limitations in data availability and the methodology currently applied to determine the pesticides to be monitored in freshwater bodies were detected. Therefore, the elaboration of a methodology was proposed for the selection of the pesticides to search for waters intended for human consumption. This was illustrated via a case study in Golegã since the crops in this agricultural area are representative for the crops existing in Portugal and because various pesticides were detected in the previous analysis.

The pesticides authorized for use in the main temporary crops (maize, tomato) in the area were evaluated for their expected environmental distribution and leaching potential. To this end, the Mackay fugacity model and the leaching indexes GUS and Bacci & Gaggi were applied. This analysis indicated that many of the approved substances have an affinity for the water compartment and an elevated leaching potential (Herbicides: flufenacet, metolachlor, linuron, rimsulfuron, metribuzin, nicosulfuron, mesotrione, 2,4-D, bentazone, dicamba; Insecticides: cloranthraniliprole, imidacloprid, cyromazine, thiamethoxam, azadirachtin, methomyl; Fungicides: azoxystrobin, chlorothalonil, pyrimethanil, dimethomorph, iprovalicarb, metalaxyl-M, metalaxyl).

This study shows that the selection of the pesticides to research on the waters destined to human consumption should take into account: the existing cultures, the soil characteristics, the amount of pesticides used and their physic-chemical properties and toxicity, as well as their contamination of the water compartment and leaching potential.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE QUADROS	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
I – INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: PESTICIDAS NAS ÁGUAS	3
1. O USO DE PESTICIDAS E A CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS	3
1.1 Uso de Pesticidas na Agricultura em Portugal	3
1.2 Comportamento Ambiental dos Pesticidas	5
1.3 Previsão da Exposição Ambiental dos Pesticidas.....	6
2. EXIGÊNCIAS LEGISLATIVAS	8
2.1 Protecção e Gestão da Água.....	8
2.2 Pesticidas.....	12
3. OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS NAS ÁGUAS	15
3.1 Ocorrência de Pesticidas na Europa	15
3.2 Ocorrência de Pesticidas em Portugal.....	16
4. AVALIAÇÃO DE RISCO PARA O CONSUMIDOR	20
4.1 Metodologia.....	20
4.2 Valor de Referência para Qualidade da Água para Consumo	22
III – OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS EM ÁGUA POTENCIALMENTE USADA PARA CONSUMO HUMANO A NÍVEL NACIONAL	27
5.1 Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (INSAAR).....	27
5.2 Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR)	29
5.3 Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH)	30

IV – CONTRIBUIÇÃO PARA UMA METODOLOGIA NA SELECÇÃO DOS PESTICIDAS A MONITORIZAR E APOIO AO USO SUSTENTÁVEL DE PESTICIDAS PARA REDUÇÃO DE RISCOS: CASO DE ESTUDO.....	46
6.1 Ocupação Cultural a Nível Nacional e na Área de Estudo – Concelho da Golegã.....	46
6.2 Pesticidas Homologados para as Culturas mais Representativas do Concelho.....	50
6.3 Ocorrência de Pesticidas na Rede de Qualidade de Águas Subterrâneas no Concelho da Golegã.....	51
6.4 Pesticidas a Pesquisar em Águas Destinadas ao Consumo Humano no Concelho da Golegã	53
6.5 Distribuição Ambiental Prevista (PED) dos Pesticidas na Água e o seu Potencial de Lixiviação	55
6.6 Selecção dos pesticidas a analisar com base no seu potencial de contaminação da água	59
V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	61
Perspectivas Futuras	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXOS.....	75
ANEXO I - Pesticidas detectados nas estações da rede de qualidade de águas superficiais	75
ANEXO II - Pesticidas e metabolitos detectados na rede de qualidade de águas subterrâneas	78
ANEXO III - Pesticidas Homologados para a cultura do tomate e milho	80
ANEXO IV - Propriedades Físico-químicas e de Partição Ambiental das substâncias activas homologados para a cultura do milho e tomate, em Portugal	82
ANEXO V - Distribuição Ambiental Prevista (%) (PED) das substâncias activas homologadas para a cultura do milho e tomate, em Portugal (2012)	84
ANEXO VI - Potencial de Lixiviação dos pesticidas em estudo através do cálculo dos índices de lixiviação GUS e de Bacci & Gaggi.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Importância de cada indicador de “forças motrizes” na atribuição do risco relativo para o ambiente, por Região.....	4
Figura 2 - Quantidades vendidas de produtos fitofarmacêuticos por superfície agrícola utilizada (substância activa - kg/ha).....	5
Figura 3 - Mapa relativo à distribuição espacial das classes de vulnerabilidade obtidas pelo método DRASTIC no sistema aluvionar do Tejo.....	7
Figura 4 - Regiões Hidrográficas de Portugal Continental	9
Figura 5 - População servida (em %) por tipo de origem, no ano de 2009.....	27
Figura 6 - Localização das captações subterrâneas e superficiais em Portugal	29
Figura 7 - Evolução do indicador "Água Segura" (controlada e de boa qualidade) na torneira do consumidor (em %), entre 1993 e 2011	30
Figura 8 - Estações de águas superficiais pertencentes à rede de qualidade de água superficial com o objectivo de captação (em %) a nível nacional com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, no período 1996-2009.....	33
Figura 9 - Estações de águas superficiais pertencentes à rede de qualidade de água superficial com o objectivo de captação (em %) com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, por Regiões Hidrográficas, no período 1996-2009.....	34
Figura 10 - Nº de estações superficiais com registo de concentração de pesticidas > 0,1 µg/L e pesticidas detectados, no período 1996-2009	35
Figura 11 - Estações de águas subterrâneas (em %) a nível nacional com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, em 2004, 2005, 2010 e 2011.....	39
Figura 12 - Estações de águas subterrâneas (em %) com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, por Regiões Hidrográficas, em 2004, 2005, 2010 e 2011	39
Figura 13 - Nº de estações subterrâneas com registo de concentração de pesticidas e/ou metabolitos > 0,1 µg/L e pesticidas/metabolitos detectados, em 2004, 2005, 2010 e 2011	40
Figura 14 - Índice de risco de utilização de produtos fitofarmacêuticos, por município	48
Figura 15 - Rede de qualidade da água e pontos de água subterrânea no concelho da Golegã	52

Figura 16 - Esquema representativo de alguns aspectos a incluir na metodologia de selecção dos pesticidas a pesquisar	64
---	----

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Valores guia para a qualidade da água para consumo humano definidos pela OMS (2011) para os pesticidas	23
Quadro 2 - Valores padrão ou normas ("standards") e valores aconselhados de saúde ("Health Advisories", HA) da EPA para os pesticidas na água de consumo humano.....	24
Quadro 3 - Nº de captações por origem e volume de água captada no ano de 2009.....	28
Quadro 4 - Nº de estações pertencentes à rede de qualidade de água superficial com o objectivo de captação.....	33
Quadro 5 - Nº de estações superficiais com detecção de pesticidas em concentrações > 0,1 µg/L, por Regiões Hidrográficas, no período 1996-2009.....	35
Quadro 6 - Detecção dos pesticidas com concentração > 0,1 µg/L, no período de 1996 a 2009	36
Quadro 7 - Frequência de amostras com concentração de pesticidas/metabolitos > 0,1 µg/L, concentrações máximas registadas, concelho de detecção, período de análise e data de detecção de pesticidas e/ou metabolitos, em águas superficiais	37
Quadro 8 - Nº de estações pertencentes à rede de qualidade de água subterrânea	38
Quadro 9 - Nº de estações subterrâneas com concentração de pesticidas e/ou metabolitos > 0,1µg/L e pesticidas/metabolitos detectados, por Regiões Hidrográficas	40
Quadro 10 - Ocorrência, por concelho de detecção de pesticidas e/ou metabolitos nas estações de águas subterrâneas com concentração > 0,1 µg/L, em 2004, 2005, 2010 e 2011	41
Quadro 11 - Frequência de amostras com concentração de pesticidas/metabolitos > 0,1 µg/L, concentrações máximas registadas, concelho de detecção, período de análise e data de detecção de pesticidas e/ou metabolitos, em águas subterrâneas	42
Quadro 12 - Pesticidas detectados nas estações da rede de qualidade das águas superficiais e subterrâneas.....	44
Quadro 13 - Valores guia recomendados pela OMS e EPA nas águas para consumo, para as substâncias simazina, terbutilazina, s-metolaclo e molinato	45
Quadro 14 - Áreas ocupadas e produção das principais culturas, por regiões em 2011	46
Quadro 15 - Vendas de Produtos Fitofarmacêuticos em 2009.....	50

Quadro 16 - Produtos Fitofarmacêuticos homologados nas culturas mais representativas.....	51
Quadro 17 - Estações e pesticidas/metabolitos registados no concelho da Golegã com concentração de pesticidas > 0,1µg/L	53
Quadro 18 - Lista dos pesticidas a pesquisar nas águas em 2009 no Concelho da Golegã	54
Quadro 19 - Expressões necessárias ao cálculo dos coeficientes de partição exigidos no cálculo do Nível I do Modelo de fugacidade de Mackay, para as substâncias do tipo 2.....	56
Quadro 20 - Classificação do potencial de distribuição ambiental, para a água, dos pesticidas para os quais se calculou o Modelo de Fugacidade de Mackay.....	56
Quadro 21 - Potencial de lixiviação, calculado através do Índice de GUS, e respectiva classificação das substâncias consideradas, neste caso de estudo	58
Quadro 22 - Potencial de lixiviação, calculado através do Índice de Bacci & Gaggi, e respectiva classificação das substâncias consideradas neste estudo	59

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Descrição
ADI	“Acceptable Daily Intake” (Ingestão Aceitável ao Longo da Vida)
ANIPLA	Associação Nacional da Indústria para a Protecção das Plantas
APRH	Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos
ARfD/DAR	“Acute Reference Dose” (Dose Aguda de Referência)
ARH	Administração das Regiões Hidrográficas
Art.	Artigo
AVI	“Aquifer Vulnerability Index” (Índice de Vulnerabilidade do Aquífero)
BMDL	“Lower confidence limit on the benchmark dose” (Limite Inferior de Confiança sobre a Dose de Referência)
bw	“body weight” (Massa corporal)
C	“Daily drinking-water consumption” (Consumo diário de água)
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CE	Comissão Europeia
CEE	Comissão das Comunidades Europeias
CNA	Conselho Nacional da Água
Cont.	Continuação
CRH	Conselhos da Região Hidrográfica
CSAF	“Chemical Specific Adjustment Factor” (Factor Químico Específico de Ajuste)
DDT	diclorodifeniltricloroetano
DGADR	Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural
DGAV	Direcção-Geral de Alimentação e Veterinária
DL	Decreto-Lei
DPPF	Departamento de Protecção das Plantas e de Fitoecologia (do ISA)
DQA	Directiva Quadro Água
DRAP	Direcção Regional de Agricultura e Pescas
DRASTIC	Modelo de avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea a contaminações, que considera os seguintes parâmetros: D – Profundidade da zona não saturada R – Recarga do aquífero A – Material do aquífero S – Tipo de solo T – Topografia I – Impacte na zona não saturada C – Condutividade hidráulica
DT_{50solo}	Meia vida do pesticida no solo; período de tempo necessário à dissipação de 50% do pesticida
DWEL	“Drinking Water Equivalent Level” (Nível equivalente na água de consumo, definido pela EPA)

E	Exponencial de base 10
EEA	“European Environment Agency” (Agência Europeia do Ambiente)
EM	Estados-Membros
EPA	“United States Environmental Protection Agency”
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
ex	Exemplo
f	Fugacidade
GUS	Índice de lixiviação “Groundwater Ubiquity Score”
GV	“Guideline Value” (Valor Guia)
HA	“Health Advisories” (Valores aconselhados de saúde)
ha	Hectares
INAG	Instituto da Água
INE	Instituto Nacional de Estatística
INSAAR	Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e Águas Residuais
IRAR	Instituto Regulador das Águas e Resíduos
IS	Índice de Susceptibilidade; modelo de avaliação da vulnerabilidade da água subterrânea a contaminações, que considera os seguintes parâmetros: D – Profundidade da zona não saturada R – Recarga do aquífero A – Material do aquífero T – Topografia OS – Ocupação do solo
ISA	Instituto Superior de Agronomia
kg	Quilogramas
K_{oc}	Coeficiente de partição carbono orgânico-água
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
K_{pm}	Coeficiente de partição fracção mineral do solo-água
LD₅₀	Dose Letal média correspondente à morte de 50% da população
LOAEL	“Lowest Observed Adverse Effect Level” (Menor nível de efeito adverso observado)
MCL	“Maximum Contaminant Level” (Nível de Contaminação Máximo)
MCLG	“Maximum Contaminant Level Goal” (Objectivo ou meta do nível de contaminação máximo, do pesticida, na água para consumo humano)
MCPA	Ácido 4-cloro-3-metilfenoxiacético
n.º	Número
NOAEL	“No Observed Adverse Effect Level” (Nível de Efeito Adverso Não Observável)
NOEL	“No Observable effect level” (Nível sem efeito tóxico observável)
NQA	Normas de Qualidade Ambiental
OMS	Organização Mundial de Saúde
P	“Fraction of the TDI allocated to drinking water” (Fracção de TDI proveniente da água)
Pa	Pascal
PED	Distribuição ambiental prevista

PED_{água}	Distribuição ambiental prevista para o compartimento água
PGBH	Plano de Gestão da Bacia Hidrográfica
PISQ	Programa Internacional de Segurança Química
R	Constante dos gases perfeitos
RfD	“Reference Dose” (Dose de referência do pesticida, definida pela EPA)
RH	Região Hidrográfica
s.a	Substância activa
SAU	Superfície Agrícola Útil
SNIRH	Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos
T	Temperatura absoluta
t	Toneladas
TDI	“Tolerable Daily Intake” (Ingestão Diária Tolerável)
UE	União Europeia
UF	“Uncertainty factor” (Factor de incerteza)
VMA	Valores Máximos Admissíveis
VMR	Valores Máximos Recomendados

I – INTRODUÇÃO

A água potável é, por definição, aquela que pode ser bebida sem que daí resulte perigo para a saúde de quem a consome. Esta potencialidade não pode ser apreciada directamente, tendo-se para tal, de recorrer, à análise de um conjunto de parâmetros seleccionados para o efeito. Todos esses parâmetros deverão ser respeitados, para que a água possa ser considerada como apta para o fim pretendido (Benilde & Santos Oliveira, 2004).

O primeiro alerta para os problemas ambientais, particularmente os provocados pelos pesticidas, surgiu na década de 60, nomeadamente, através da publicação do livro “*Silent Spring*” de Rachel Carson (Carson, 1962). Subsequentemente, a preocupação com a qualidade da água poluída por substâncias consideradas perigosas, levou à celebração de diversas convenções internacionais relativas à poluição marinha, particularmente, no continente americano, no início dos anos 70, e veio a ser prosseguida pela União Europeia (UE) relativamente aos recursos hídricos, com a implementação de diversas directivas (Guerreiro & Pereira, 2002).

Durante muitos anos, a informação a nível mundial sobre a distribuição e destino dos produtos químicos no Ambiente foi geralmente adquirida através de uma abordagem retrospectiva baseada em estudos de monitorização. Esta análise, baseada mais no “onde” do que no “como” e “porquê” dessa distribuição, deixa grandes margens para erros na gestão ambiental dos pesticidas e na possibilidade de limitar os seus efeitos indesejáveis (Cerejeira, 1991). Assim, a avaliação da distribuição e destino final dos pesticidas é uma componente essencial da avaliação do perigo potencial (“hazard assessment”) e da avaliação do risco (“risk assessment”) (Cerejeira, 1993). Por exemplo, o uso de pesticidas na agricultura pode conduzir à contaminação das águas superficiais e subterrâneas decorrentes de vários processos de transformação e transporte, nomeadamente, via arrastamento pelo vento (ou deriva), escoamento superficial, drenagem ou lixiviação. A contaminação da água pode ter efeitos ecotoxicológicos ao nível da fauna e flora aquática, e se esta for usada para abastecimento público pode causar problemas para a saúde humana (Cerejeira *et al.*, 2003).

Após aplicação nos ecossistemas agrícolas, os pesticidas adquirem uma dinâmica complexa que poderá resultar na contaminação de vários compartimentos ambientais, nomeadamente na água subterrânea, ao qual se tem dado particular relevância a nível mundial, por representar um importante recurso hídrico para abastecimento público e por ser de difícil recuperação, uma vez contaminado com pesticidas (Batista *et al.*, 2000a).

A preocupação relativa aos efeitos dos pesticidas para a saúde humana, no que diz respeito ao consumo de águas contaminadas, recai em potenciais efeitos como carcinogénese, mutagénese, teratogénese, neurotoxicidade, alterações imunológicas na reprodução e desregulações endócrinas (Batista, 2003).

De acordo com a Directiva Quadro Água (DQA), os Estados-Membros da UE deverão garantir a protecção das massas de água, a fim de evitar a deterioração da sua qualidade, com o objectivo de atingir um bom estado das mesmas até 2015.

Na perspectiva de avaliar a eventual exposição, via água de consumo, a resíduos de pesticidas a nível nacional, o objectivo específico desta dissertação consistirá na caracterização dos dados relativos à ocorrência de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas potencialmente usadas para consumo humano a nível nacional, através da caracterização e análise dos dados disponíveis nas diferentes Instituições do sector da água, determinando e analisando a informação disponível e limitações da mesma. Utilizou-se o concelho da Golegã, como caso de estudo, que surgiu como necessidade para o contributo no âmbito da concepção da metodologia para a pesquisa de pesticidas na água para consumo.

Com o presente trabalho pretende-se contribuir para o conhecimento da qualidade das águas potencialmente usadas para consumo humano, quanto à contaminação por parte dos resíduos de pesticidas, nas suas diferentes origens de captação, colaborar na prevenção do risco apontando uma metodologia para a selecção de pesticidas a pesquisar nas águas de consumo, com o intuito final de divulgar estratégias para a redução do risco dos pesticidas numa perspectiva de agricultura sustentável, nomeadamente através da protecção integrada.

O corpo deste trabalho está organizado em três partes distintas. Na primeira, apresenta-se a revisão bibliográfica sobre a ocorrência de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas (Capítulos 1 a 4). Na segunda parte, procedeu-se à análise e caracterização da informação disponibilizada (Capítulo 5) através do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH). Na terceira, propõe-se uma metodologia para a selecção dos pesticidas a pesquisar nas águas para consumo, através do caso estudo efectuado no concelho da Golegã (Capítulo 6).

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: PESTICIDAS NAS ÁGUAS

1. O USO DE PESTICIDAS E A CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS

A Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro), no seu art.º 4 alínea f) estabelece como águas subterrâneas *“todas as águas que se encontram abaixo da superfície do solo, na zona saturada, e em contacto directo com o solo ou com o subsolo”*, e na sua alínea f) por águas superficiais *“as águas interiores, com excepção das águas subterrâneas, águas de transição, águas costeiras, incluindo-se nesta categoria, no que se refere ao estado químico, as águas territoriais.”*

A avaliação dos recursos hídricos do ponto de vista qualitativo, passa necessariamente pelo conhecimento das cargas poluentes que são geradas nas bacias hidrográficas, e que traduzem as pressões que exercem sobre as massas de água em resultado de diferentes actividades sócio-económicas que existem no território. A par das condições naturais existentes nas bacias, são estas pressões que determinam o estado da qualidade das massas de água, e do consequente impacto que esse estado pode causar, como por exemplo na saúde pública ou nos ecossistemas (INAG, 2001b).

1.1 USO DE PESTICIDAS NA AGRICULTURA EM PORTUGAL

As vendas de produtos fitofarmacêuticos são uma forma indirecta de avaliar, a quantidade do uso destes produtos na agricultura. Este uso pode variar, de ano para ano, conforme as condições climáticas e com os problemas fitossanitários que surjam. O uso destes produtos pode trazer riscos para a saúde humana e para o Ambiente, pelo que o risco associado à sua utilização deve ser avaliado (INE, 2011a).

Na Figura 1, estão representados os indicadores incluídos nas forças motrizes, que reflectem as principais características ligadas às práticas culturais, ao nível do uso do solo e do consumo de meios de produção, que concorrem para o aparecimento e agravamento de pressões sobre o Ambiente (INE, 2009).

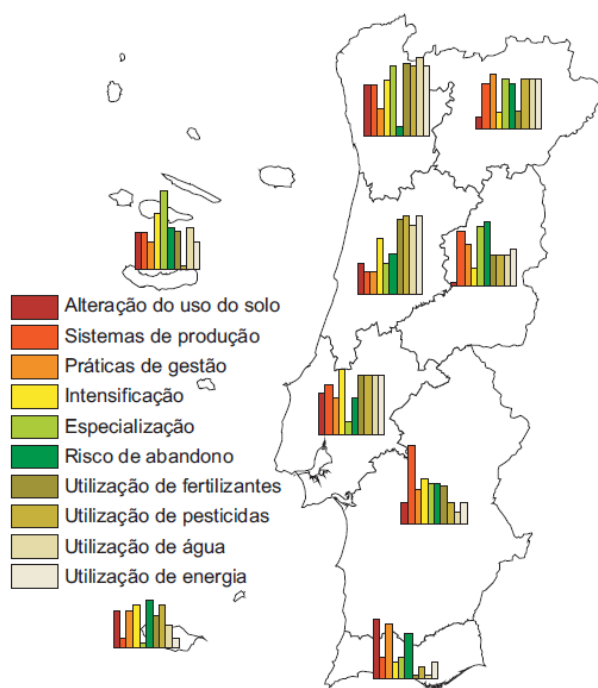


Figura 1 - Importância de cada indicador de “forças motrizes” na atribuição do risco relativo para o ambiente, por Região (INE, 2009).

Segundo o Instituto Nacional de Estatística (INE), o valor máximo atingido nas vendas de substância activa foi em 2002, de 17 451 t, tendo contudo as vendas de produtos fitofarmacêuticos vindo a diminuir desde então. As variações do volume de vendas de produtos fitofarmacêuticos, devem-se à comercialização do enxofre. A venda deste produto relaciona-se, em larga medida, com os tratamentos fitossanitários realizados à cultura da vinha, em função das variações climáticas. Os anos de 2003 e 2004 foram caracterizados por seca e 2005 por seca extrema em alguns locais. No ano de 2007, as intensas chuvas de Junho e Julho, as temperaturas muito elevadas e a queda de granizo em Agosto terão contribuído para o desenvolvimento de graves problemas fitossanitários, como mildio, oídio e podridões nas vinhas, batatais, tomate para indústria e hortícolas, o que levou ao aumento das vendas de fungicidas nesse ano (INE, 2011b).

Desde 2008, tem-se registado um considerável decréscimo nas vendas de produtos fitofarmacêuticos. Portugal apresentava em 2009, data do último recenseamento agrícola, uma Superfície Agrícola Utilizada (SAU) de 3 668 145 ha, numa superfície total de 4 709 131 ha. As vendas destes, por SAU, registaram valores, incluindo e excluindo o enxofre, respectivamente, em 2007, de 4,6 e 2,2 kg s.a/ha; em 2008, de 4,6 e 1,9 kg s.a/ha; em 2009, de 3,8 e 2,0 kg s.a/ha e, em 2010, de 3,8 e 1,9 kg s.a/ha (Figura 2) (INE, 2009; INE 2012a). Em 2010, o volume de vendas de produtos fitofarmacêuticos ascendeu às 14 mil toneladas de substância activa, que abrangeram 871 produtos fitofarmacêuticos, referentes a 216 substâncias activas (INE, 2012a). As substâncias mais vendidas, neste ano, por tipo

de pesticida foram: 1) Fungicidas: enxofre, mancozebe, sulfato de cobre, oxicleto de cobre e folpete, 2) Herbicidas: glifosato, terbutilazina, MCPA, amitrol e 3) Inseticidas: clorpirifos, dimetoato, fosmete, imidaclopride. Os fungicidas são os mais vendidos, com 68,7% das vendas totais, seguidos dos herbicidas com 14,8%, dos nematodocidas/fumigantes do solo com 9,5%, e dos inseticidas 2,7%. O enxofre tem um peso de 48,7% das vendas de fungicidas (DGADR, 2011a).

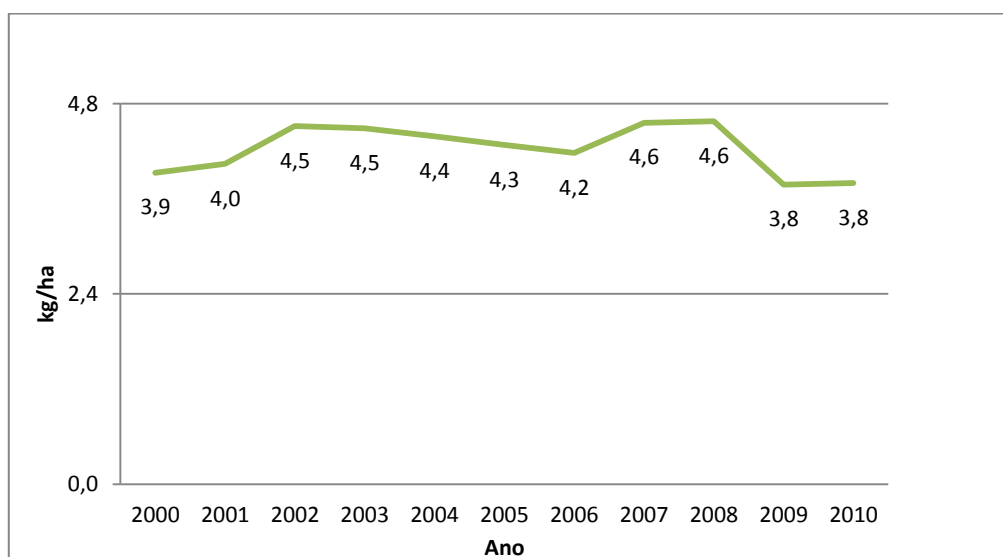


Figura 2 - Quantidades vendidas de produtos fitofarmacêuticos por superfície agrícola utilizada (substância activa - kg/ha) (INE, 2012b).

Segundo a Associação Nacional da Indústria para a Protecção das Plantas (ANIPLA, 2012), as vendas de produtos fitofarmacêuticos, em 2011, representaram um crescimento de 2,7% relativamente a 2010. Devido às condições climáticas verificadas em 2011, houve um aumento de 7% nas vendas de produtos fungicidas, com expressividade nos produtos de acção penetrante e sistémica, utilizados no controlo do míldio e de oídio. Os inseticidas apresentaram um crescimento de 8%, devido ao controlo de pragas das pomóideas e das solanáceas, tais como a *Cydia pomonella*, a *Tuta absoluta* e o *Epitrix similares*. As vendas de herbicidas sofreram uma diminuição de 4%, tendo contribuído para tal os períodos de chuva contínua, afectando as janelas de oportunidade para aplicação dos herbicidas.

1.2 COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS

O comportamento e distribuição dos pesticidas no ambiente, depende das suas propriedades físico-químicas (ex: solubilidade na água, pressão de vapor e constante de

ionização de um ácido ou base) e de partição ambiental (ex: coeficiente de partição ar/água, coeficiente de partição octanol/água e coeficiente de partição solo/água) (Cerejeira, 1993).

Um pesticida ideal apenas deveria afectar os inimigos das culturas e degradar-se num período necessário à sua eficácia, ou em substâncias não-toxicas. Porém, após a sua aplicação os pesticidas podem distribuir-se pelos diferentes compartimentos (solo, águas, sedimento, biota, ar). O conhecimento dos processos envolvidos no destino final dos pesticidas torna-se essencial, para garantir que a sua aplicação é eficaz e ambientalmente segura. As diferenças de comportamento ambiental entre as substâncias químicas orgânicas são atribuídas às propriedades físico-químicas. A possibilidade de um pesticida ser lixiviado para a água subterrânea é determinada por vários factores, nomeadamente, pelas propriedades dos pesticidas, pelas características do solo, a hidrologia e o clima local (em especial, a precipitação), tal como as práticas agrícolas adoptadas (Batista, 2003).

As fontes de poluição podem ser de dois tipos: pontual ou difusa (não pontual). No primeiro caso, a descarga é efectuada no meio hídrico através de um único local identificável, como locais de fabrico, armazenamento ou durante o transporte. As fontes de poluição não pontuais ou difusas ocorrem quando a água se movimenta à superfície ou através do solo e retira destas substâncias poluentes, as quais podem ser transportadas e depositadas em lagos, albufeiras, rios, zonas costeiras ou águas subterrâneas (Lobo Ferreira *et al.*, 2009).

A reduzida actividade microbiana e a ausência de luz na água subterrânea conduzem a uma menor degradação dos pesticidas, o que traduz uma maior persistência destes produtos na água subterrânea, relativamente ao solo ou às águas superficiais. Quando presentes na água subterrânea, os pesticidas apresentam normalmente baixas concentrações. No entanto, esta ocorrência pode verificar-se por longos períodos (Batista, 2003).

1.3 PREVISÃO DA EXPOSIÇÃO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS

Com a crescente preocupação mundial, relativa à contaminação do ambiente, nomeadamente com pesticidas, surgiu a necessidade de se proceder à avaliação do destino e comportamento que estes compostos podem adquirir uma vez aplicados. Tendo em vista esta preocupação, tem-se vindo a desenvolver numerosos modelos com o objectivo de avaliar *à priori* a exposição ambiental, particularmente a estes compostos. Segundo o modelo de fugacidade de Mackay é possível prever a distribuição ambiental dos pesticidas e avaliar os compartimentos que apresentam maior risco de contaminação. Os índices de lixiviação permitem avaliar o potencial de lixiviação destes produtos, e com ambos é possível ordenar os pesticidas consoante a sua afinidade para o compartimento água e o seu potencial de contaminação da água subterrânea (Batista, 2003).

Os modelos DRASTIC e Índice de Susceptibilidade (IS) constituem ferramentas úteis na gestão integrada e sustentável dos recursos hídricos subterrâneos, porque permitem avaliar a vulnerabilidade da água subterrânea a contaminações, do ponto de vista hidrogeológico (Batista, 2003).

A vulnerabilidade é a maior ou menor capacidade de atenuação das camadas superiores do aquífero à passagem de poluentes. A vulnerabilidade intrínseca é definida através de características geológicas e hidrológicas, não se considerando por esse motivo o factor antrópico. A vulnerabilidade específica considera além das características intrínsecas do meio, algumas características específicas como a ocupação do solo ou o tipo de contaminante. O uso de ambas as vulnerabilidades na caracterização do aquífero à susceptibilidade de contaminação tem as suas vantagens e desvantagens. Torna-se difícil caracterizar um sistema em que não seja atribuído um peso importante à intervenção humana, já que esta constitui em muitos casos, um agente modelador do meio. A utilização de índices de vulnerabilidade intrínseca como o DRASTIC ou o AVI (Índice de Vulnerabilidade do Aquífero), e de vulnerabilidade específica como o IS constituem sempre uma primeira etapa em qualquer plano de ordenamento e gestão de um sistema aquífero (Mendes *et al.*, 2006)

O risco de contaminação da água subterrânea depende não só da sua vulnerabilidade intrínseca, ou seja, da sua vulnerabilidade hidrogeológica, mas também da existência, natureza e quantidade da carga poluente que possa ser introduzida nas áreas sobrejacentes (Batista *et al.*, 2000b).

Na Figura 3, estão representadas as classes de vulnerabilidade obtidas pelo método DRASTIC para o sistema aluvionar do Tejo.

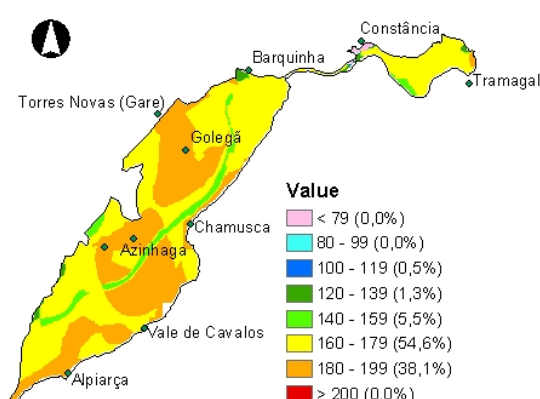


Figura 3 - Mapa relativo à distribuição espacial das classes de vulnerabilidade obtidas pelo método DRASTIC no sistema aluvionar do Tejo (Mendes *et al.*, 2006).

2. EXIGÊNCIAS LEGISLATIVAS

2.1 PROTECÇÃO E GESTÃO DA ÁGUA

As águas subterrâneas são um recurso natural valioso que, enquanto tal, deverá ser protegido da deterioração e da poluição química. Tal protecção é particularmente importante no que respeita aos ecossistemas dependentes das águas subterrâneas e à utilização destas para o abastecimento público. Relativamente às águas de superfície, a sua poluição química representa também um risco potencial para o ambiente aquático, com possíveis efeitos agudos e crónicos para os organismos aquáticos, bem como uma ameaça para a saúde humana (Silva & Cerejeira, 2010).

Para proteger as águas superficiais e subterrâneas tem sido criada legislação especial, tal como:

- **Água Geral**

Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro – Aprova a **Lei da Água**, transpondo para a ordem jurídica nacional a **Directiva n.º 2000/60/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, e estabelecendo as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas (rectificada pela Declaração de Rectificação n.º 11-A/2006, de 23 de Fevereiro).

O referido diploma, determina que a Região Hidrográfica (RH) é a unidade principal de planeamento e gestão das águas, tendo por base as bacias hidrográficas, definindo 10 Regiões hidrográficas (n.º 2 do art. 3º):

- **Minho e Lima (RH1)**, que compreende as bacias dos rios Minho e Lima, as ribeiras da costa entre os respectivos estuários e outras pequenas ribeiras adjacentes;
- **Cávado, Ave e Leça (RH2)**, que compreende as bacias hidrográficas dos rios Cávado, Ave e Leça, as ribeiras da costa entre os respectivos estuários e outras pequenas ribeiras adjacentes;
- **Douro (RH3)**, que compreende a bacia hidrográfica do rio Douro e outras pequenas ribeiras adjacentes;
- **Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste (RH4)**, que compreende as bacias hidrográficas dos rios Vouga, Mondego e Lis, as ribeiras da costa entre o estuário do rio Douro e a foz do rio Lis e as bacias hidrográficas de todas as linhas de água a sul da foz do Lis até ao estuário do rio Tejo, exclusive;
- **Tejo (RH5)**, que compreende a bacia hidrográfica do rio Tejo e outras pequenas ribeiras adjacentes;
- **Sado e Mira (RH6)**, que compreende as bacias hidrográficas dos rios Sado e Mira e outras pequenas ribeiras adjacentes;

- **Guadiana (RH7)**, que compreende a bacia hidrográfica do rio Guadiana;
- **Ribeiras do Algarve (RH8)**, que compreende as bacias hidrográficas das ribeiras do Algarve;
- **Açores (RH9)**, que compreende todas as bacias hidrográficas do arquipélago;
- **Madeira (RH10)**, que compreende todas as bacias hidrográficas do arquipélago (Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro, 2005).

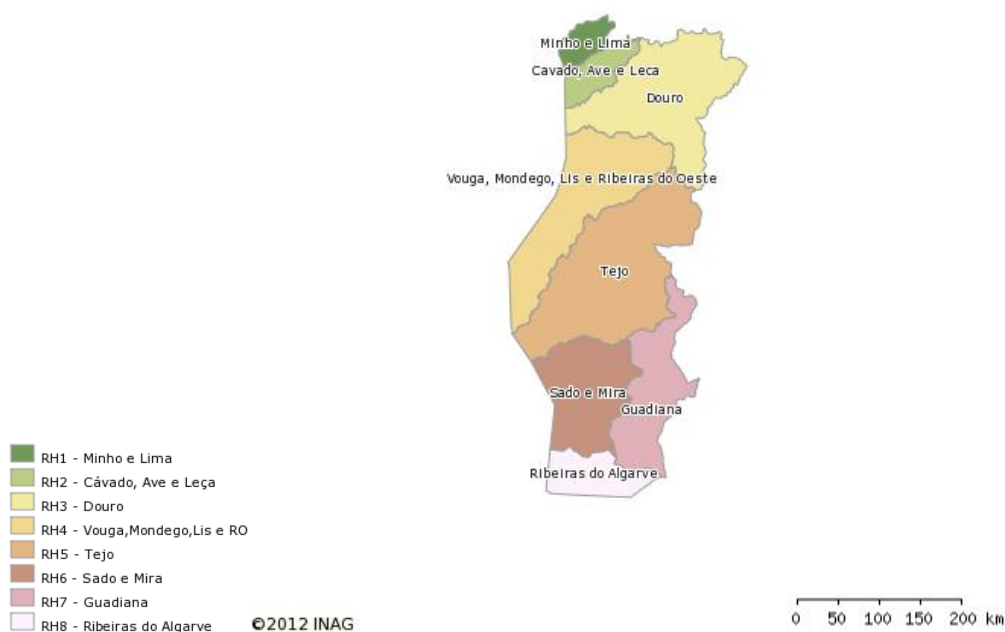


Figura 4 - Regiões Hidrográficas de Portugal Continental (INAG, 2012).

É regulamentada pela **Portaria n.º 1115/2009**, de 29 de Setembro que aprova o Regulamento de Avaliação e Monitorização do Estado Quantitativo das Massas de Água Subterrâneas (Portaria n.º 1115/2009 de 29 de Setembro, 2009).

Tem conexão com o **Decreto-Lei n.º 77/2006**, de 30 de Março – Complementa a transposição da **Directiva n.º 2000/60/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, em desenvolvimento do regime fixado na **Lei n.º 58/2005**, de 29 de Dezembro (CE, 2000; Decreto-Lei n.º 77/2006 de 30 de Março, 2006); e com o **Decreto-Lei n.º 208/2008**, de 28 de Outubro – Estabelece o regime de protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a **Directiva n.º 2006/118/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa à protecção da água subterrânea contra a poluição e deterioração (CE, 2006; Decreto-Lei n.º 208/2008 de 28 de Outubro, 2008).

As normas de qualidade para águas subterrâneas, relativas às substâncias activas dos pesticidas, incluindo os seus metabolitos, são 0,1 µg/L e 0,5 µg/L, para pesticidas individuais e pesticidas totais, respectivamente (Decreto-Lei n.º 208/2008 de 28 de Outubro).

- **Recursos Hídricos**

Regulamentado pela **Portaria n.º 702/2009**, de 6 de Julho – Estabelece os termos da delimitação dos perímetros de protecção das captações destinadas ao abastecimento público de água para consumo humano, bem como os respectivos condicionamentos (Portaria n.º 702/2009 de 6 de Julho, 2009).

- **Água para Consumo Humano**

Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto – Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, revendo o **Decreto-Lei n.º 243/2001**, de 5 de Setembro, que transpõe para a ordem jurídica interna a **Directiva n.º 98/83/CE**, do Conselho, de 3 de Novembro (CE, 1998; Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, 2007).

Alteração dos artigos 26.º, 27.º, 31.º e 37.º pelo **Decreto-Lei n.º 92/2010**, de 26 de Julho (artigo 35.º) (Decreto-Lei n.º 92/2010 de 26 de Julho, 2010).

São enunciados critérios de qualidade da água doce para consumo humano e estabelecidas concentrações máximas de 0,1 µg/L para pesticidas individuais e de 0,5 µg/L para a totalidade de pesticidas presentes na água. No caso da aldrina, dieldrina, heptacloro e do epóxido do cloro, consideradas substâncias mais tóxicas, o valor paramétrico é de 0,030 µg/L (Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, 2007).

Estes valores traduzem um princípio da precaução, tendo sido estabelecidos com base em limites de detecção dos métodos analíticos existentes à data da sua primeira referência (Directiva n.º 80/778/CEE, de 15 de Julho), não sendo, portanto, baseados em estudos toxicológicos.

Foram estabelecidos os critérios de repartição da responsabilidade pela gestão de um sistema de abastecimento público de água para consumo humano, quando a mesma seja partilhada por duas ou mais entidades gestoras. É da responsabilidade da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR), como autoridade competente, estabelecer a coordenação e fiscalização (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, 2007).

No capítulo II, no art. 12º pode ler-se que só necessitam de ser pesquisados os pesticidas cuja presença seja provável num determinado sistema de abastecimento de água para consumo humano. A Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR)

elabora uma lista dos pesticidas a pesquisar por cada Direcção Regional de Agricultura e Pescas (DRAP) do território do continente, a qual deve servir de suporte à elaboração dos programas de controlo da qualidade da água para consumo humano (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, 2007).

O anexo II, a que se refere o n.º 1 do art. 10º, tem por objectivo definir os controlos de rotina e inspecção, assim como as frequências mínimas de amostragem, para a análise da água destinada ao consumo humano. Os parâmetros “pesticida individual” e “pesticida total”, são considerados tipo de controlo de inspecção. A frequência mínima de amostragem varia de uma a dez amostras dependendo no volume de água fornecido (m³/dia) na zona de abastecimento. A verificação do cumprimento dos valores paramétricos é feita: no caso da água fornecida a partir de uma rede de distribuição - nas torneiras utilizadas para consumo; em água fornecida a partir de fontanários não ligados à rede- no ponto de utilização; em água fornecida por entidades gestoras em alta - nos pontos de amostragem dos pontos de entrega aos respectivos utilizadores; no caso de água fornecida a partir de camiões, navios-cisterna e reservatórios não ligados à rede - no ponto de utilização; em caso de água destinada à venda em garrafas - no fim da linha de enchimento; e no caso de uma água utilizada numa empresa da indústria alimentar - no ponto de utilização (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, 2007).

- **Normas de Qualidade da Água**

Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto – Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Revoga o **Decreto-Lei n.º 74/90**, de 7 de Março (rectificado pela Declaração de Rectificação n.º 22-C/98, de 30 de Novembro) (Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998).

O **DL n.º 236/98**, no capítulo II, refere-se à água para consumo humano, sendo as secções I e II relativas às águas doces superficiais e águas subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano, respectivamente. As águas superficiais são classificadas consoante a sua qualidade nas categorias A1, A2 e A3, de acordo com as normas de qualidade fixadas no anexo I (do DL supracitado) a que correspondem esquemas de tratamento tipo distintos, definidos no anexo II (do DL em referência), para as tornar aptas para o consumo humano. A categoria A1 exige apenas um tratamento físico e de desinfecção, a categoria A2 exige tratamento físico, químico e de desinfecção e a categoria A3 exige tratamento físico, químico de afinação, e de desinfecção. Quanto às águas subterrâneas, consideram-se aptas para poderem ser utilizadas como origem de água para

consumo humano as que apresentem qualidade igual ou superior à categoria A1 das águas doces superficiais. Foram estabelecidos Valores Máximos Admissíveis (VMA) que corresponde ao “valor de norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado” e, Valores Máximos Recomendados (VMR), isto é, “valor de norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido”. Por exemplo, para o parâmetro “Pesticidas totais” o VMA para a categoria A1 é de 1,0 µg/L, para a categoria A2 de 2,5 µg/L e para a categoria A3 de 5,0 µg/L (Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998).

Alterado pelo **Decreto-Lei n.º 103/2010**, de 24 de Setembro – Estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias e para outros poluentes, tendo em vista assegurar a redução gradual da poluição provocada por substâncias prioritárias e alcançar o bom estado das águas superficiais. Transpõe para a ordem jurídica interna a **Directiva n.º 2008/105/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro, relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água (CE, 2008; Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro, 2010).

As NQA devem ser respeitadas nas águas superficiais para as 33 substâncias prioritárias e 8 substâncias designadas por “outros poluentes”. Nestas substâncias estão incluídos alguns pesticidas: alacloro, atrazina, aldrina, dieldrina, endrina, isodrina, clorfenvinfos, clorpirifos, DDT, diurão, endossulfão, hexaclorobenzeno, hexaclorociclohexano, isoproturão, pentaclorofenol, simazina, trifluralina. Estão ainda sujeitas a revisão para eventual identificação como substâncias prioritárias ou substâncias perigosas prioritárias, a bentazona, mecopropo e glifosato (Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro, 2010)

Com conexões ao **Decreto-Lei n.º 208/2008**, de 28 de Outubro e à **Directiva n.º 2006/118/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro.

- **Perímetros de Protecção para captações de águas subterrâneas de abastecimento público**

Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de Setembro – Estabelece perímetros de protecção para captações de águas subterrâneas destinadas ao abastecimento público (Decreto-Lei n.º 382/99 de 22 de Setembro, 1999). Alteração do n.º 1 art. 4 pelo **Decreto-Lei n.º 226-A/2007**, de 31 de Maio (Decreto-Lei n.º 226-A/2007 de 31 de Maio, 2007).

2.2 PESTICIDAS

Decreto-Lei n.º 94/98 de 15 de Abril refere no seu art. 26º que os dados referentes às vendas de produtos fitofarmacêuticos devem ser comunicados anualmente à autoridade

nacional competente no âmbito da protecção das plantas, a DGADR, pelas entidades responsáveis pela sua colocação no mercado. Os dados são enviados pela ANIPLA, e pelas suas associadas, referentes às quantidades por estas vendidas, e pelas restantes empresas não associadas à ANIPLA (Decreto-Lei n.º 94/98 de 15 de Abril, 1998).

A **Directiva n.º 2009/128/CE de 21 de Outubro de 2009**, que estabelece um quadro de acção a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas, através da redução dos riscos e efeitos na sua utilização na saúde humana e no ambiente, promovendo o recurso à protecção integrada e a abordagens ou técnicas alternativas, tais como as alternativas não químicas aos pesticidas. Considera que o meio aquático é especialmente sensível aos pesticidas, sendo necessário prestar particular atenção para evitar a poluição das águas de superfície e das águas subterrâneas através de medidas apropriadas, como o estabelecimento de zonas-tampão e de salvaguarda ou a plantação de sebes ao longo das águas de superfície para reduzir a exposição das massas de água devido ao arrastamento da pulverização, drenagem e escorrimento (CE, 2009a).

Os EM asseguram que a utilização de pesticidas seja minimizada ou proibida em certas zonas específicas, incluindo zonas protegidas definidas na DQA. Devem ser tomadas medidas de gestão do risco adequadas, ponderada a utilização de produtos fitofarmacêuticos de baixo risco e considerada a adopção de medidas de controlo biológico (CE, 2009a).

No art. 11º, prevê medidas específicas para protecção do ambiente aquático e da água potável dando preferência a pesticidas não classificados como perigosos para o meio aquático e que não contenham substâncias prioritárias (DQA). Deve ser dada preferência às técnicas de aplicação mais eficientes, como a utilização de equipamentos de aplicação de pesticidas com características de arrastamento reduzido. Devem ser adoptadas medidas que minimizem o risco de poluição difusa, através do estabelecimento de zonas de salvaguarda para as águas subterrâneas utilizadas para a extracção de água destinada ao consumo humano, nas quais não podem ser utilizados ou armazenados pesticidas. Devem ainda, reduzir ou eliminar as aplicações de pesticidas em estradas, linhas de caminho-de-ferro, superfícies muito permeáveis ou outras infra-estruturas próximas de águas de superfície ou de águas subterrâneas (CE, 2009a).

No art. 14º dá ênfase à protecção integrada para que todos os EM tomem as medidas para promover a protecção fitossanitária com baixa utilização de pesticidas, dando prioridade, sempre que possível, a métodos não químicos, a fim de que os utilizadores profissionais de pesticidas adoptem práticas e produtos com menor risco para a saúde humana e o ambiente. A protecção fitossanitária com baixa utilização de pesticidas inclui a protecção

integrada e a agricultura biológica, de acordo com o Regulamento n.º 834/2007/CE de 28 de Junho (CE, 2009a).

Importa realçar que, segundo esta Directiva, a partir do dia **1 de Janeiro de 2014**, será obrigatório, a todos os utilizadores profissionais, **seguirem os princípios e orientações da protecção integrada, para protecção fitossanitária das culturas**. No seu anexo III, podem ler-se os princípios gerais da protecção integrada. 1) A prevenção e/ou controlo de organismos nocivos deve ser efectuado através da rotação de culturas, técnicas adequadas de cultivo, utilização de cultivares resistentes, utilização equilibrada de práticas de fertilização, prevenção da propagação de organismos nocivos através de medidas de higiene, utilização de infra-estruturas ecológicas. 2) Devem ser utilizados métodos e instrumentos adequados, como observações de campo, sistemas de alerta, de aviso e de diagnóstico precoce. 3) Com base nos resultados do controlo, o agricultor deverá decidir se aplica ou não medidas fitossanitárias, e em que momento. 4) Deve ser dada preferência aos meios de luta biológicos, físicos e outros meios não químicos sustentáveis em detrimento dos meios químicos. 5) Os pesticidas aplicados devem ser selectivos para o fim em vista e ter o mínimo de efeitos secundários para a saúde humana, organismos não visados e o Ambiente. 6) O utilizador deve fazer uso dos pesticidas e intervir nos níveis necessários. 7) Quando o risco de resistência a uma medida fitossanitária for conhecido e quando o nível de organismos nocivos exigir a aplicação repetida de pesticidas nas culturas, deverá recorrer-se a estratégias anti-resistência, tais como utilização de vários pesticidas com diferentes modos de acção. E por fim, 8) Com base nos registos de utilização de pesticidas e controlo de organismos o utilizador deverá verificar o êxito das medidas aplicadas (CE, 2009a).

Regulamento n.º 1185/2009/CE de 25 de Novembro, relativo às estatísticas agrícolas, institui um quadro comum para a produção sistemática de estatísticas comunitárias relativas à colocação no mercado e à utilização de pesticidas que sejam considerados produtos fitofarmacêuticos (CE, 2009b).

As estatísticas têm uma dupla utilização. Por um lado aplicam-se às quantidades anuais de pesticidas colocados no mercado nos termos do anexo I, isto é, as estatísticas devem abranger as substâncias enumeradas no anexo III, contidas nos pesticidas colocados no mercado de cada EM, a quantidade de cada substância é objecto de compilação de cada EM, os dados são expressos em kg de substância, o período de referência é o ano civil, sendo o primeiro período de referência é o segundo ano civil a contar de 30 de Dezembro de 2009, os dados são publicados na internet e transmitidos à Comissão (Eurostat) juntamente com um relatório. Por outro aplicam-se às quantidades anuais de pesticidas utilizados nos termos do anexo II, ou seja, as estatísticas devem abranger as substâncias enumeradas no anexo III contidas em pesticidas para cada cultura seleccionada, cada EM

estabelece a selecção das culturas que devem ser abrangidas durante o período de cinco anos. A selecção deve ser concebida de modo a ser representativa das culturas cultivadas no EM e das substâncias utilizadas; para cada seleccionada, devem ser compiladas, a quantidade de cada substância utilizada nessa cultura, expressa em kg, e a área tratada com cada substância, expressa em ha. O período de referência, tem a duração máxima de 12 meses e abrange todos os tratamentos fitofarmacêuticos. O primeiro período quinquenal tem início no primeiro ano civil após 30 de Dezembro de 2009, os dados são igualmente publicados na internet e transmitidos à Comissão (Eurostat) juntamente com um relatório (CE, 2009b).

As estatísticas, juntamente com outros dados relevantes, destinam-se em particular a atingir os fins definidos nos termos dos art. 4º e 15º da Directiva n.º 2009/128/CE (CE, 2009b).

3. OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS NAS ÁGUAS

3.1 OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS NA EUROPA

A contaminação de águas subterrâneas e superficiais pela agricultura tem sido relatada por todo o mundo. Na água subterrânea a nível mundial, mas particularmente na América do Norte e na Europa, foram detectados pesticidas dos principais grupos químicos, especialmente herbicidas, devido a vários aspectos associados ao seu uso, modo de aplicação e propriedades físico-químicas. Os pesticidas detectados com maior frequência incluem herbicidas do grupo das triazinas (atrazina, simazina), das acetanilidas (alacolor, metolacolor), insecticidas (aldicarbe e seus metabolitos, e carbofurão) e nematodocidas (DBCP e EDB) usados na desinfecção do solo. Em geral, verifica-se que os pesticidas e metabolitos estão presentes em baixas concentrações na água subterrânea (Batista, 2003).

Os pesticidas têm também revelado impacto sobre as águas subterrâneas da Europa. Cerca de 800 substâncias activas estavam aprovadas, nos anos 90, para uso na Europa. A aplicação de pesticidas em termos quantitativos de substância activa diminuiu durante os anos 90, não indicando necessariamente uma diminuição no impacto ambiental. Nos países do norte e leste da Europa a taxa de utilização é muito baixa (EEA, 1999).

A simazina e atrazina, retiradas do mercado em 2005 e 2007, respectivamente, bem como os seus metabolitos, permanecem como contaminantes em águas subterrâneas por toda a Europa, com valores superiores a 0,1 µg/L. A terbutilazina, substância que veio substituir a atrazina e simazina, também tem vindo a ser detectada com concentrações superiores à norma. No entanto, no geral, as triazinas, têm vindo a ser detectadas com menor frequência.

Nos rios de França, a frequência de detecção de atrazina em 2002 era de mais de 60%, enquanto que, em 2007, era de 15% (EEA, 2011).

No norte da Grécia, de acordo com Golfínopoulos *et al.* (2003), foram recolhidas amostras entre 1996 e 1998 em quatro rios e cinco lagos. Nos rios, a maior concentração foi de 0,233 µg/L para o hexaclorociclohexano, 0,131 µg/L para o hexaclorobenzeno, a aldrina com 0,101 µg/L e 0,039 µg/L para a dieldrina. Nos lagos, a maior concentração foi de hexaclorobenzeno com 0,440 µg/L, seguido do hexaclorociclohexano com 0,421 µg/L e a aldrina 0,104 µg/L.

Num estudo sobre o impacto dos pesticidas, em áreas agrícolas, produtoras de vinho no norte de Espanha, foram monitorizados oito pesticidas durante 2000 e 2001, nas águas superficiais e subterrâneas (poços junto às áreas agrícolas). Nas águas subterrâneas, 12% dos resultados das amostras excederam os 0,1 µg/L impostos pela UE. A máxima concentração detectada de atrazina no rio Douro foi de 2,46 µg/L nas águas subterrâneas e 0,63 µg/L nas superficiais. No rio Ebro predominou a ocorrência de desetilatrizona, com um máximo de 1,25 µg/L nas águas subterrâneas e a atrazina nas águas superficiais com 0,41 µg/L de concentração. No rio Minho, a desetilatrizona foi detectada em 13 amostras acima de 0,1 µg/L, com um máximo de concentração de 0,30 µg/L, nas águas subterrâneas. A simazina foi detectada quatro vezes com um máximo de 0,35 µg/L nas águas superficiais. O rio Douro é o mais contaminado no norte da Espanha (Hildebrandt *et al.*, 2008).

Em Itália, num projecto nacional, 43 pesticidas e metabolitos foram monitorizados em águas para consumo. Detectaram-se 12 substâncias, destas apenas sete, cinco pesticidas (atrazina, bentazona, oxadiazão, simazina e terbutilazina) e dois metabolitos (desetilatrizona e desetilterbutilazina) excediam o limite de 0,1 µg/L. Em algumas amostras o total de pesticidas e metabolitos foi superior aos 0,5 µg/L (Fava *et al.*, 2010).

3.2 OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS EM PORTUGAL

3.2.1 Em Águas Superficiais

No que respeita à ocorrência de pesticidas em águas superficiais foram desenvolvidos alguns estudos em Portugal (Azevedo *et al.*, 1999, 2000, 2001; Cerejeira, 1993; Cerejeira *et al.*, 2003, 2005; DGRAH, 1983; Infantino *et al.*, 2008; Nauta *et al.*, 1993; Pereira, 2003; Pereira *et al.*, 2000; 2007; Pires *et al.*, 1993; Silva-Fernandes *et al.*, 2005; Viana & Matos, 1991, 1992; Vinhas *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2009; Palma *et al.*, 2009).

Na água superficial da Reserva Natural do Paul de Boquilobo, integrada em extensas áreas de milho, Cerejeira (1993) detectou resíduos de atrazina, em baixas concentrações, com um

nível máximo de 0,08 µg/L. Estudos de avaliação da exposição de massas de água superficial, realizados em 1991 e 1992, ao herbicida atrazina no rio Tejo e na bacia hidrográfica do rio Almonda, evidenciaram a presença deste, em concentrações inferiores a 0,1 µg/L (Cerejeira, 1993). Alguns pesticidas foram detectados, durante 1983-1993 (Cerejeira *et al.*, 2003; Viana & Matos, 1991, 1992) em águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Tejo, nomeadamente os insecticidas lindano e α -endossulfão, assim como herbicidas atrazina, simazina, molinato e clorfenvinfos (Z+E), com níveis de concentração máximos de 0,24, 0,032, 0,63, 0,294, 1,5, 0,298 µg/L, respectivamente (Silva *et al.*, 2009).

Num estudo desenvolvido a nível nacional, em 1999, com o objectivo de avaliar a exposição do meio aquático a substâncias perigosas (no âmbito da Directiva 76/164/CEE do Conselho, de 4 de Maio de 1976), verificou-se que os herbicidas atrazina e simazina foram as substâncias mais frequentemente detectadas, tendo sido doseados resíduos entre 0,01 e 2,74 µg/L, para a atrazina, e entre 0,05 e 0,74 µg/L, para a simazina. Foram, ainda, detectados os pesticidas alacloro, bentazona, 2,4-D, diclorprope, dimetoato, diurão, lindano, linurão, malatião, MCPA, mecoprope, metolacloro, molinato, propanil, 2,4,5-T e terbutilazina e os metabolitos da atrazina, desetilatrazina e desisopropilatrazina (Azevedo *et al.*, 1999, 2000, 2001; Vinhas *et al.*, 2002).

Têm sido realizados estudos na região do Baixo Sado, no concelho de Alcácer do Sal, com o objectivo de avaliar a exposição de águas superficiais a pesticidas aplicados na cultura do arroz e a toxicidade aguda para organismos aquáticos (Cerejeira *et al.*, 1998; 1999, 2003; Pereira, 1997, 2003; Pereira *et al.*, 2000 a, b, c, 2007; Silva-Fernandes *et al.*, 2005). No rio Sado e ribeiras afluentes foi observado, entre 1998 e 2000, uma maior frequência de detecção do herbicida molinato, seguido dos insecticidas clorfenvinfos e endossulfão, com níveis de concentração máximos de 391,32 e 0,25 µg/L, respectivamente. Foram, ainda, doseados os pesticidas bentazona, MCPA, e o metabolito 3,4-dicloroanilina, com níveis máximos de 3,08, 2,02 e 9,37 µg/L, respectivamente (Pereira, 2003; Pereira *et al.*, 2000a). Em 2002 e 2003, foram detectados os pesticidas clorfenvinfos, endossulfão, MCPA, molinato, oxadiazão, profoxidime, propanil, triclopir e o metabolito 3,4-dicloroanilina no rio Sado e na ribeira de Sitimus, com níveis de concentração máximos de 0,81, 0,47, 0,43, 19,79, 0,65, 0,01, 0,16, 0,51 e 9,25 µg/L, respectivamente (Silva-Fernandes *et al.*, 2005).

Ao longo do rio Mondego e afluentes foram realizados estudos ecotoxicológicos no período 2002-2004, tendo sido detectados os pesticidas clorfenvinfos, 3,4-dicloroanilina, endossulfão, molinato, propanil e oxadiazão, aplicados principalmente na cultura do arroz, e ainda alacloro, atrazina, metolacloro e simazina, com níveis de concentração máximos de

2,03, 7,33, <0,05, 13,64, 0,11, 0,23, 0,09, 8,44, 1,21 e 1,24 µg/L, respectivamente (Cerejeira *et al.*, 2005).

Entre 2006 e 2007, foi desenvolvido um estudo em nove pontos de amostragem na barragem do Alqueva, localizada no rio Guadiana. Os pesticidas detectados em maiores concentrações foram a atrazina, simazina, diurão e terbutilazina. Os valores mais elevados foram registados na Primavera após os tratamentos das oliveiras e vinhas. A atrazina e diurão foram detectados acima do valor permitido por lei (Palma *et al.*, 2009).

3.2.2 Nas Águas Subterrâneas

Os estudos de avaliação da exposição subterrânea a pesticidas iniciaram-se, em Portugal, no princípio da década de 90, que recorrendo a uma abordagem integrada, envolvendo estudos de modelação, laboratório e campo, avaliaram o potencial de contaminação dos pesticidas mais utilizados em ecossistemas de milho numa importante área agrícola do Ribatejo (concelhos da Chamusca e Golegã). Neste trabalho, aprofundou-se o estudo da dinâmica ambiental do herbicida atrazina, seleccionado com base na referida abordagem, no solo e na água, em particular na água subterrânea (Cerejeira, 1993). Procedeu-se, também, à comparação entre os níveis doseados de atrazina e nitratos, tendo-se observado uma grande dispersão dos pontos, evidenciando-se, no entanto, uma certa tendência para os valores elevados de atrazina corresponderem, também, a valores elevados de nitratos nas amostras de água subterrânea. Moura (1996) continuou o estudo da avaliação da exposição de águas subterrâneas a este herbicida, na mesma área, tendo Batista (1996) procedido àquela avaliação nos concelhos de Coruche e Salvaterra de Magos (Silva *et al.*, 2009).

Para além destes trabalhos, vários projectos de investigação desenvolvidos no ISA/DPPF têm contemplado esta área de estudo, nomeadamente “Avaliação do efeito poluente de agroquímicos em águas subterrâneas no Ribatejo e Oeste”, desenvolvido entre 1996 e 1998 (Silva-Fernandes *et al.*, 1999) e “Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos”, efectuado entre 1998 e 2000 (Batista *et al.*, 2000b). No âmbito destes estudos foram publicados vários trabalhos, tanto a nível nacional (Batista, 2003; Batista *et al.*, 2006 a,b,2007; Cerejeira *et al.*, 1997, 2000a, 2007; Paralta *et al.*, 2001), como internacionais (Batista *et al.*, 2001, 2002; Cerejeira *et al.*, 2000b, 2003), onde se destacou a exposição da água subterrânea a herbicidas, particularmente ao alacloro, atrazina, metribuzina, metolacloro e simazina, em ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral (Silva *et al.*, 2009).

Na água subterrânea de áreas orizícolas da região do Baixo Sado e do concelho de Salvaterra de Magos foram detectados, entre 2002 e 2004, os pesticidas cicloxidime,

endossulfão ($\alpha+\beta$), MCPA, molinato, oxadiazão, profoxidime, propanil e o metabolito 3,4-dicloroanilina, com níveis de concentração máximos de 0,03, 0,2, 5,46, 0,13, 0,07, 1,86 e 0,71 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Silva *et al.*, 2006; Silva-Fernandes *et al.*, 2005).

Na área do rio Mondego, entre 2001 e 2002, onde predominam as culturas de milho, arroz e hortícolas, o molinato e o metabolito do propanil, 3,4-dicloroanilina foram detectados, com um máximo de concentração de 3,62 $\mu\text{g/L}$ e 13,36 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. A concentração de pesticidas totais detectados acima dos 0,5 $\mu\text{g/L}$ foi observada em 32% das amostras com um máximo de 16,09 $\mu\text{g/L}$ (Andrade & Stigter, 2009).

Na zona vulnerável Esposende-Vila do Conde, onde a horticultura intensiva é a principal actividade, foi realizado uma monitorização, em 23 poços usados para rega, de Setembro 2001 a Outubro 2003, onde foram analisados 42 pesticidas. Quantificaram-se 22 pesticidas, dos quais, os mais detectados (% de amostras analisadas), foram o lindano (53%), pendimetalina (49%), endossulfão-sulfato (44%) e endossulfão (38%). Os que excederam os 0,1 $\mu\text{g/L}$ foram a pendimetalina, o endossulfão, o endossulfão-sulfato e a atrazina. No total, 45% das amostras realizadas excederam o limite para pesticidas individuais e 27% o limite para pesticidas totais (0,5 $\mu\text{g/L}$) (Gonçalves *et al.*, 2007).

No projecto AGRO 530 - “Plano de intervenção e desenvolvimento de um sistema de apoio à decisão para o Norte da Zona Aluvionar do Tejo”, para a avaliação do estado quantitativo e qualitativo das massas de água na área abrangida, entre 2004 e 2006 foram seleccionadas captações privadas (furos e poços) e de abastecimento público (furos e uma nascente). As águas superficiais foram colhidas nos rios Almonda, Alviela, Zêzere, Tejo, e em valas de drenagem. Na água subterrânea de captações privadas observou-se uma concentração máxima de 213,75 $\mu\text{g/L}$ em Agosto/Setembro 2004. Na água subterrânea proveniente de captações para abastecimento público, o valor máximo do nível de concentração total de pesticidas e/ou metabolitos foi observado em Agosto/Setembro de 2004 e Março de 2005 com 0,14 $\mu\text{g/L}$. Estes valores são bastante inferiores aos encontrados na água subterrânea provenientes das captações privadas, devido ao seu afastamento dos campos agrícolas, são mais profundas e estão melhor protegidas de contaminações. Entre 2004 e 2006 nas captações para abastecimento público foram detectados pesticidas e/ou metabolitos, com os respectivos valores máximos do nível de concentração total, nos concelhos da Chamusca (0,05 $\mu\text{g/L}$), Golegã (0,14 $\mu\text{g/L}$), Santarém (0,09 $\mu\text{g/L}$) e Torres Novas (< 0,05 $\mu\text{g/L}$) enquanto que nas captações privadas os valores foram de 0,06 $\mu\text{g/L}$ em Abrantes, 50,65 $\mu\text{g/L}$ em Alpiarça, 213,75 $\mu\text{g/L}$ na Chamusca, 0,08 $\mu\text{g/L}$ em Constância, 65,15 $\mu\text{g/L}$ na Golegã, 17,49 $\mu\text{g/L}$ em Santarém, 0,26 $\mu\text{g/L}$ em Torres Novas e 0,19 $\mu\text{g/L}$ em Vila Nova da Barquinha. Nas captações de abastecimento foram detectados os pesticidas atrazina, simazina, α -endossulfão e o desetilatraxina, tendo só a

atrazina apresentou um valor superior a 0,1 µg/L (Mendes *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2009 2012).

Num estudo realizado no período de 2004 a 2006, na zona de Estremoz, dominada pela cultura da vinha, foram recolhidas 43 amostras de águas subterrâneas de seis poços, e nove amostras de águas superficiais de dois canais de drenagem. Em todas as amostras de águas subterrâneas e superficiais, os pesticidas mais detectados foram a simazina, terbutilazina, terbutrina, clorpirifos e o metabolito desetilatrazina, estando presentes em concentrações superiores ao valor paramétrico 0,1 µg/L. Contudo, o herbicida terbutrina e o insecticida clorpirifos não foram detectados nas águas superficiais (Silva *et al.*, 2011).

4. AVALIAÇÃO DE RISCO PARA O CONSUMIDOR

Os pesticidas veiculados através da água de abastecimento público, podem ser prejudiciais para o Homem, se este estiver exposto a níveis que possam causar efeitos tóxicos. Os resíduos de pesticidas na água para consumo são geralmente bastante baixos, quando comparados com os níveis nos alimentos, a sua eventual exposição, não deverá colocar quaisquer riscos para a saúde humana (EPA, 1990a). Existem três vias pelas quais podemos estar expostos aos pesticidas na água para consumo: 1) ingestão (ex: beber água directamente, comer alimentos cozidos em água); 2) inalação (ex: vapores no banho ou a cozinhar); e 3) absorção cutânea (ex: através do banho). O grau de afectação do Homem depende da toxicidade do pesticida, tempo de exposição e o seu estado de saúde (EPA, 1990a).

4.1 METODOLOGIA

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o risco é definido como a “*probabilidade de ocorrência de um efeito adverso num organismo, sistema ou população devido à exposição a um agente*” (OMS, 2004). A avaliação de risco é o processo que permite a caracterização quantitativa ou qualitativa e a previsão ou estimativa dos potenciais efeitos adversos na saúde de determinado organismo, sistema ou população, decorrentes da exposição a determinadas substâncias com potenciais efeitos. Inclui quatro etapas: identificação do perigo, caracterização do perigo (avaliação dose-resposta), avaliação da exposição e caracterização do risco. A avaliação de risco faz parte de uma abordagem mais ampla, a análise do risco e que compreende ainda a gestão do risco e a comunicação do risco (OMS, 2004).

No processo de avaliação do risco é necessário atender aos níveis de exposição, à toxicidade do pesticida e à probabilidade da ocorrência de efeitos tóxicos. Com a avaliação do risco é possível estimar, em termos de probabilidade, a possibilidade da população humana ser exposta a níveis considerados perigosos (Batista, 2003).

Para a **identificação do perigo** são recolhidos e avaliados dois tipos de dados, nomeadamente, os tipos de lesões ou doença causados pela substância e as condições de exposição em que a lesão ou doença é produzida. Estes permitem definir, em termos qualitativos, a natureza do perigo. Esclarecem os efeitos adversos à saúde, que podem ser sem gravidade, agudos, crónicos ou causar mesmo a morte. Podem ser classificados como cancerígeno, oncogénico, teratogénico, mutagénico ou com toxicidade para a reprodução ou sistema endócrino (EPA, 1990b).

Na etapa seguinte, **caracterização do perigo**, procura-se esclarecer a relação entre a dose e a dimensão, severidade ou probabilidade do efeito tóxico. A avaliação é feita por métodos adequados de duração da exposição ao pesticida por via oral, cutânea ou inalação, e esclarece-se a toxicidade aguda de curto prazo ou subcrónica, crónica ou de outra natureza, de acordo com as regras da OMS, Environmental Protection Agency (EPA) Americana, UE e outras. Esta caracterização permite esclarecer como o pesticida exerce o efeito tóxico no Homem e quantitativamente, através de parâmetros como o LD₅₀ (dose letal média correspondente à morte de 50% da população), definir a sua classificação toxicológica. Em alguns casos, calcular a Dose Aguda de Referência (DAR/ARfD), isto é, a quantidade de pesticida, expressa mg/kg/dia, que pode ser ingerida por dia sem efeitos tóxicos para a saúde humana. A avaliação da toxicidade crónica e de curto prazo com animais de laboratório permite determinar o nível sem efeito tóxico observável (NOEL – No Observable Effect Level) e, por adequada adaptação ao Homem, calcular o nível diário de ingestão aceitável ao longo da vida (ADI – Acceptable Daily Intake), que se pretende ter como valor universal (Amaro, 2003).

A **avaliação da exposição** estabelece o nível de exposição do Homem ao pesticida, nomeadamente, as características da exposição ao pesticida, tais como a frequência e duração para diferentes situações, considerando as concentrações (Neto & Sarcinelli, 2009).

O último passo da avaliação do risco é a **caracterização do risco**, probabilidade de ocorrência do perigo, combina a informação adquirida e analisada durante as primeiras três etapas. A exposição aos pesticidas ocorre por diversas vias, em alguns casos esta pode estar associada a mais do que uma via ou o mesmo indivíduo pode estar exposto a mais do que um pesticida ao mesmo tempo, o que caracteriza uma exposição múltipla (Neto & Sarcinelli, 2009).

4.2 VALOR DE REFERÊNCIA PARA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO

A OMS tem tido a preocupação de avaliar as implicações para a saúde humana associadas à exposição dos pesticidas, na água para consumo. Em 1984, definiu valores guia ou valores de referência para vários pesticidas, tendo em conta a qualidade da água para consumo humano e considerando uma exposição ao longo da vida. Estes valores são calculados separadamente, sem considerações específicas sobre o potencial de interação entre substâncias (Batista, 2003).

4.2.1 Cálculo dos valores de referência (OMS, 2011)

Na maioria dos tipos de toxicidade, é necessário avaliar a dose abaixo da qual não se reproduz nenhum efeito adverso. No caso das substâncias químicas, como os pesticidas, que poderão causar eventuais efeitos tóxicos deve-se calcular a Ingestão Diária Tolerável (“Tolerable Daily Intake”, TDI), ou seja, estimar a quantidade de determinada substância presente nos alimentos e na água para consumo, expressa em função da massa corporal (mg/kg ou µg/L), que se pode ingerir diariamente, ao longo da vida, sem risco considerável para a saúde.

$$TDI = \frac{NOAEL \text{ ou } LOAEL \text{ ou } BMDL}{UF \text{ e ou } CSAF}$$

Onde:

NOAEL (“no-observed-adverse-effect level”) – Nível de Efeito Adverso não observável;

LOAEL (“lowest-observed-adverse-effect level”) - Menor nível de efeito adverso observado;

BMDL (“lower confidence limit on the benchmark dose”) – Limite inferior de confiança sobre a dose de referência;

UF (“uncertainty factor”) – Factor de incerteza

CSAF (“chemical-specific adjustment factor”) – Factor químico específico de ajuste

O valor guia (GV – “Guideline value”) deriva do TDI e é calculado da seguinte forma:

$$GV = \frac{TDI \times bw \times P}{C}$$

Onde:

bw (“body weight”) – Massa corporal, 60 kg para adultos;

P (“fraction of the TDI allocated to drinking-water”) – Fração de TDI proveniente da água, 10%;

C (“daily drinking-water consumption”) – Consumo diário de água, 2L para adultos.

No Quadro 1 estão representados os valores guia estabelecidos para a qualidade da água destinada ao consumo humano, em µg/L e mg/L. Não foram estabelecidos valores guia para

algumas substâncias químicas, devido à sua rápida degradação ou à sua baixa persistência, sendo improvável a sua presença em águas para consumo. Para outras ainda, como bentazona, diquato, endossulfão, glifosato, paratião, propanil, não foram estabelecidos valores, pois a sua ocorrência em águas para consumo é muito reduzida não apresentando preocupações para a saúde humana (OMS, 2011).

Quadro 1 - Valores guia para a qualidade da água para consumo humano definidos pela OMS (2011) para os pesticidas (adoptado de OMS (2011)).

Substância activa	OMS
	Valor Guia µg/L
1,2-dibromo-3-chloropropane	1
1,2-dibromoetano	0,4
1,2-dicloropropano	40
1,3-dicloropropeno	20
2,4,5-T	9
2,4-D	30
2,4-DB	90
alacloro	20
aldicarbe	10
aldrina/dieldrina	0,03
atrazina	100
carbofurão	7
cianazina	0,6
clordano	0,2
clorotolurão	30
clorpirifos	30
diclorprope	100
dimetoato	6
endrina	0,6
fenoprope	9
hidroxiatrazina	200
isoproturão	9
lindano	2
MCPA	2
mecoprope	10
metocicloro	20
metolacloro	10
molinato	6
pendimetalina	20
simazina	2
terbutilazina	7
trifluralina	20

A EPA definiu valores aconselhados de saúde ("Health Advisories", HA) para vários pesticidas e para diferentes períodos de exposição, que variam de um dia até ao longo da vida, para crianças (com 10 kg) e para adultos (com 70 kg), assumindo um consumo de água de 1 L/dia para as crianças e 2 L/dia para os adultos. Os valores de HA são estimativas da concentração de uma determinada substância presente na água de consumo, que não provoca efeitos adversos, sobretudo de desenvolvimento de cancro. Os valores HA não são limites obrigatórios nos EUA, mas constituem valores de referência (EPA, 2012).

No Quadro 2, apresentam-se os pesticidas que têm os valores de HA definidos, a sua classificação carcinogénica, bem como valores padrão.

Quadro 2 - Valores padrão ou normas ("standards") e valores aconselhados de saúde ("Health Advisories", HA) da EPA para os pesticidas na água de consumo humano. Adaptado de Batista (2003) e EPA (2012).

EPA									
Substância activa	Valores Padrão		Criança 10 kg		Adulto 70 kg				Descrição cancro
	MCLG	MCL	HA		HA				
			1 dia	10 dias	RfD	DWEL	Ao longo da vida	Risco cancro 10 ⁻⁴	
mg/L				mg/kg/dia		mg/L			
acifluorfenó	-	-	2	2	0,01	0,4	-	0,1	L/N
acrilonitrilo	-	-	-	-	-	-	-	0,006	B1
alaclo	zero	0,002	0,1	0,1	0,01	0,4	-	0,04	B2
aldicarbe	0,001	0,003	0,01	0,01	0,001	0,035	0,007	-	D
aldicarbe sulfona	0,001	0,002	0,01	0,01	0,001	0,035	0,007	-	D
aldicarbe sulfoxido	0,001	0,004	0,01	0,01	0,001	0,035	0,007	-	D
aldrina	-	-	0,0003	0,0003	0,00003	0,001	-	0,0002	B2
ametrina	-	-	9	9	0,009	0,3	0,06	-	D
atrazina	0,003	0,003	-	-	0,02	0,7	-	-	N
“Baygon”	-	-	0,04	0,04	0,004	0,1	0,003	-	C
bentazona	-	-	0,3	0,3	0,03	1	0,2	-	E
bis-2-loroisopropil éter	-	-	4	4	0,04	1	0,3	-	D
bromacil	-	-	5	5	0,1	3,5	0,007	-	C
butilato	-	-	2	2	0,05	2	0,4	-	D
carbaril	-	-	1	1	0,01	0,4	-	0,4	L
carbofurão	0,04	0,04	-	-	0,00006	-	-	-	N
carboxina	-	-	1	1	0,1	3,5	0,7	-	D
clorambeno	-	-	3	3	0,015	0,5	0,1	-	D
clordano	zero	0,002	0,06	0,06	0,0005	0,02	-	0,01	B2
clortalonil	-	-	0,2	0,2	0,015	0,5	-	0,15	B2
clorpirifos	-	-	0,03	0,03	0,0003	0,01	0,002	-	D
cianazina	-	-	0,1	0,1	0,002	0,07	0,001	-	B2
2,4-D	0,07	0,07	1	0,3	0,005	0,2	-	-	D
DCPA	-	-	2	2	0,01	0,35	0,07	-	C
dalapão	0,2	0,2	3	3	0,03	0,9	0,2	-	D
DBCP	zero	0,0002	0,2	0,05	-	-	-	0,003	B2
diazinão	-	-	0,02	0,02	0,0002	0,007	0,001	-	E
dibrometo de etileno (EDB)	zero	0,00005	0,008	0,008	0,009	0,3	-	0,002	L
dibutilftalato	-	-	-	-	0,1	4	-	-	D
dicamba	-	-	-	-	0,5	18	4	-	N
1,2-dicloropropano	zero	0,005	-	0,09	-	-	-	0,06	B2
1,3-dicloropropeno	-	-	0,03	0,03	0,03	1	0	0,04	L
dieldrina	-	-	0,0005	0,0005	0,00005	0,002	-	0,0002	B2
dinosebe	0,007	0,007	0,3	0,3	0,001	0,035	0,007	-	D
difenamida	-	-	0,3	0,3	0,03	1	0,2	-	D
diquato	0,02	0,02	-	-	0,005	0,02	-	-	E
dissulfotão	-	-	0,01	0,01	0,0001	0,0035	0,0007	-	E
diurão	-	-	1	1	0,003	0,1	-	0,2	L
endotal	0,1	0,1	0,8	0,8	0,007	0,25	0,05	-	N
endrina	0,002	0,002	0,02	0,005	0,0003	0,01	0,002	-	D
fenamifos	-	-	0,009	0,009	0,0001	0,0035	0,0007	-	E
fluometurão	-	-	2	2	0,01	0,5	0,09	-	D
fonofos	-	-	0,02	0,02	0,002	0,07	0,01	-	D
formaldeído	-	-	10	5	0,2	7	1	-	B1
glifosato	0,7	0,7	20	20	2	70	-	-	D
heptacloro	zero	0,0004	0,01	0,01	0,0005	0,02	-	0,0008	B2
heptacloro epóxido	zero	0,0002	0,01	-	0,00001	0,0004	-	0,0004	B2
hexaclorobenzeno	zero	0,001	0,05	0,05	0,0008	0,03	-	0,002	B2
hexazinona	-	-	3	2	0,05	2	0,4	-	D
hidrazina maleica	-	-	10	10	0,5	20	4	-	D
lindano	0,0002	0,0002	1	1	0,005	0,2	-	-	S
melatião	-	-	0,2	0,2	0,07	2	0,5	-	S
MCPA	-	-	0,1	0,1	0,004	0,14	0,030	-	N
metomil	-	-	0,3	0,3	0,025	0,9	0,2	-	E
metoxicloro	0,04	0,04	0,05	0,05	0,005	0,2	0,04	-	D
metolacloro	-	-	2	2	0,1	3,5	0,7	-	C
metribuzina	-	-	5	5	0,01	0,35	0,07	-	D
naftaleno	-	-	0,5	0,5	0,02	0,7	0,1	-	I
oxamil	0,2	0,2	0,01	0,01	0,001	0,035	-	-	N

Quadro 2 (cont.) - Valores padrão ou normas ("standards") e valores aconselhados de saúde ("Health Advisories", HA) da EPA para os pesticidas na água de consumo humano. Adaptado de Batista (2003) e EPA (2012).

EPA									
Substância activa	Valores Padrão		Criança 10 kg		Adulto 70 kg				Descrição cancro
	MCLG	MCL	HA		HA				
			1 dia	10 dias	RfD	DWEL	Ao longo da vida	Risco cancro 10 ⁻⁴	
mg/L				mg/kg/dia	mg/L				
paraquato	-	-	0,1	0,1	0,0045	0,2	0,03	-	E
paratião-metilo-	-	-	0,3	0,3	0,0002	0,007	0,001	-	N
pentaclorofenol	zero	0,001	1	0,3	0,005	0,2	0,04	0,009	L
piclorame	0,5	0,5	20	20	0,02	0,7	-	-	D
prometão	-	-	0,2	0,2	0,05	2	0,4	-	N
pronamida	-	-	0,8	0,8	0,08	3	-	0,1	B2
propacloro	-	-	0,5	0,5	0,05	2	-	0,1	L
propazina	-	-	-	-	0,02	0,7	0,01	-	N
profame	-	-	5	5	0,02	0,6	0,1	-	D
simazina	0,004	0,004	-	-	0,02	0,7	-	-	N
sulfamato amónio	-	-	20	20	0,2	8	2	-	D
2,4,5-T	-	-	0,8	0,8	0,01	0,35	0,07	-	D
terbacil	-	-	0,3	0,3	0,01	0,4	0,09	-	E
terbufos	-	-	0,005	0,005	0,00005	0,002	0,0004	-	D
terbutiurão	-	-	3	3	0,07	2	0,5	-	D
toxafeno	zero	0,003	0,004	0,004	0,0004	0,01	-	0,003	B2
2,4,5-TP	0,05	0,05	0,2	0,2	0,008	0,3	0,05	-	D
trifluralina	-	-	0,08	0,08	0,02	0,7	0,01	0,4	C

LEGENDA:

MCLG – objectivo ou meta do nível de contaminação máximo ("maximum contaminant level goal"). Um objectivo de saúde não-obrigatório estabelecido num nível para o qual se desconhecem e não se esperam efeitos adversos na saúde humana e que permite uma margem de segurança adequada.

MCL – nível de contaminação máximo ("maximum contaminant level"). O nível máximo do contaminante que é permitido na água de consumo humano. Os MCLs são estabelecidos o mais próximo possível dos MCLG, usando as melhores técnicas de tratamento disponíveis e considerando os seus custos. Os MCLs são valores padrão ou normas ("standards") obrigatórios.

HA – valor aconselhado de saúde ("Health advisory"). Uma estimativa do nível aceitável na água de consumo para uma substância com base em informações de efeitos na saúde; não é legalmente obrigatório a nível Federal, mas é útil como guia para auxiliar técnicos Federais, Estadais ou locais.

RfD – dose de referência ("reference dose"). Estimativa da exposição diária à qual a população humana não tem probabilidade de vir a sofrer risco ao longo da vida.

DWEL – nível equivalente na água de consumo humano ("drinking water equivalent level"). Concentração de exposição ao longo da vida preventiva de efeitos adversos e sem ocorrência de cancro, que assume que toda a exposição ao contaminante resulta da ingestão de água de consumo.

Classificação cancerígena:

H – carcinogénico para os humanos;

L – susceptível de ser carcinogénico para os humanos;

L/N – susceptível de ser cancerígeno acima da dose especificada, mas não susceptível de ser cancerígeno abaixo da dose porque um evento chave na formação de tumores não ocorre abaixo da dose;

S – provas sugestivas de potencial carcinogénico;

I – informação inadequada para avaliar o potencial carcinogénico;

N – não carcinogénico para os humanos.

Grupo cancerígeno:

B1 – provavelmente carcinogénico no homem (evidência limitada no homem);

B2 – provavelmente carcinogénico no homem (evidência suficiente em animais, mas inadequada no homem);

C – possivelmente carcinogénico no homem;

D – não classificável como carcinogénico no homem;

E – evidência de não carcinogénico no homem.

Nos casos onde é possível fazer a comparação entre os valores estabelecidos pelas duas Instituições, verificam-se variações entre estes, reflectindo algumas diferenças nos procedimentos adoptados e na utilização de dados de base de diferentes fontes, resultado de diferentes estudos de toxicidade (Batista, 2003).

Não existe informação para a maioria dos metabolitos que podem, nalguns casos, ser mais tóxicos e apresentar maior potencial de lixiviação que a própria molécula inicial. Existem muitas lacunas de conhecimento que limitam a capacidade actual para avaliar as

implicações para a saúde humana associadas à exposição a pesticidas e metabolitos na água de consumo (Batista, 2003).

Na Europa, várias empresas fornecedoras de água para abastecimento público foram forçadas a grandes investimentos em tecnologias para reduzir os níveis de resíduos de pesticidas da água, de modo a atingir o limite imposto pela UE, de 0,1 µg/L, uma vez que a ocorrência destes produtos nas origens de água, principalmente nas superficiais, se revelou bastante frequente (Batista, 2003).

III – OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS EM ÁGUA POTENCIALMENTE USADA PARA CONSUMO HUMANO A NÍVEL NACIONAL

O Instituto da Água (INAG) é o organismo responsável pela implementação da DQA em Portugal, acompanha e assegura a execução da política nacional no domínio dos recursos hídricos de forma a assegurar a sua gestão sustentável, garantindo a aplicação da Lei da Água (Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro).

5.1 INVENTÁRIO NACIONAL DE SISTEMAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA E DE ÁGUAS RESIDUAIS (INSAAR)

Recorrendo aos dados do Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e Águas Residuais (INSAAR), que tem como principal função o levantamento e tratamento de informações relativas aos serviços de abastecimento de água e de drenagem, bem como, o tratamento de águas residuais prestado por todas as entidades gestoras no âmbito nacional, é possível caracterizar as origens das captações de águas superficiais e subterrâneas em Portugal (INSAAR, 2011)

5.1.1 População servida por tipo de origem de água captada para consumo humano

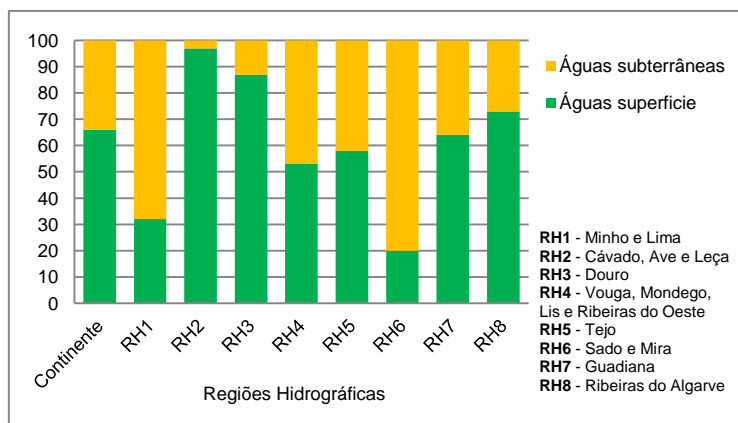


Figura 5 - População servida (em %) por tipo de origem, no ano de 2009 (INSAAR, 2011).

Analisando a Figura 5, relativamente ao Continente, 66% da população é servida por sistemas públicos de abastecimento de água proveniente de captações em águas de superfície e os restantes 34% por captações subterrâneas. Verifica-se que as RH onde se verificam maiores diferenças entre a percentagem de população servida por águas de superfície e por águas subterrâneas são a RH2 - Cávado, Ave e Leça, onde 97% da

população é abastecida por águas de superfície e apenas 3% por águas subterrâneas; e a RH3 - Douro, com 87% de abastecimento por águas de superfície e 13% por de águas subterrâneas (INSAAR, 2011).

5.1.2 Número de captações e volume de água captada

Analisando os dados do Quadro 3, verificamos que, no Continente, cerca de 69% do volume captado para abastecimento urbano tem origem em águas de superfície, reforçando os dados da Figura 5, em que a maioria da população é servida por água de superfície (66%).

Verifica-se maior diferença entre os volumes captados em águas de superfície e subterrânea na RH2 - Cávado, Ave e Leça, sendo 94% do volume captado de origem superficial. No sentido inverso está a RH6 - Sado e Mira com 64% do volume captado em águas subterrâneas (INSAAR, 2011).

Quadro 3 - Nº de captações por origem e volume de água captada no ano de 2009 (INSAAR, 2011).

Regiões Hidrográficas	Águas de Superfície				Águas Subterrâneas			
	Nº de captações	(%)	Volume captado (x10 ³ m ³)	(%)	Nº de captações	(%)	Volume captado (x10 ³ m ³)	(%)
Continente	235	4	577 872	69	6 027	96	259 887	31
RH1 - Minho e Lima	11	5	8 964	47	217	95	10 237	53
RH2 - Cávado, Ave e Leça	13	2	55 297	94	592	98	3 378	6
RH3 - Douro	76	4	139 303	93	1631	96	10 372	7
RH4 - Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste	75	7	39 974	38	1037	93	66 367	62
RH5 - Tejo	33	2	251 098	66	1311	98	128 370	34
RH6 - Sado e Mira	15	4	12 349	36	385	96	21 492	64
RH7 - Guadiana	8	1	45 795	85	642	99	7 794	15
RH8 - Ribeiras do Algarve	4	2	25 092	68	214	98	11 876	32

5.1.3 Localização das captações de água

Relativamente à localização das captações de águas superficiais e subterrâneas, ilustra-se na Figura 6, a distribuição dessas captações, reflectindo apenas o universo de componentes declaradas como “em serviço” ou em “funcionamento de recurso” para o ano da campanha (2009) ou na ausência deste, para o ano anterior (INSAAR, 2011).

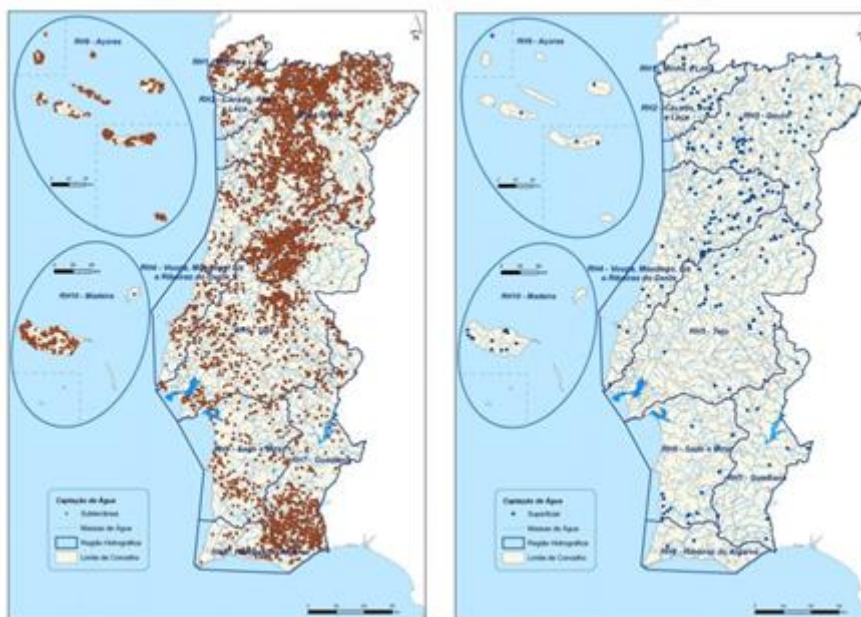


Figura 6 - Localização das captações subterrâneas e superficiais em Portugal (INSAAR, 2011).

5.2 ENTIDADE REGULADORA DOS SERVIÇOS DE ÁGUAS E RESÍDUOS (ERSAR)

A regulação do sector dos serviços de águas em Portugal (abastecimento de água para consumo humano, drenagem e tratamento de águas residuais) teve início no ano de 1999, com a entrada em funções do anterior Instituto Regulador das Águas e Resíduos (IRAR), que recentemente deu lugar à Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR) (INE, 2011a). Enquanto entidade competente na área da qualidade da água destinada ao consumo humano, elabora um relatório anual sintetizando a informação mais relevante da qualidade de água para consumo (ERSAR, 2011).

No último relatório anual, a ERSAR assegura que actualmente, 98% da água controlada é de boa qualidade (Água Segura), enquanto em 1993 este indicador limitava-se a apenas 50%. Nos últimos anos, o indicador “Água Segura” tem vindo a crescer de uma forma contínua (97,15% em 2009, 97,38% em 2010 e 97,92% em 2011), revelando a melhoria da qualidade da água consumida pelos Portugueses (Figura 7) (ERSAR, 2012a).

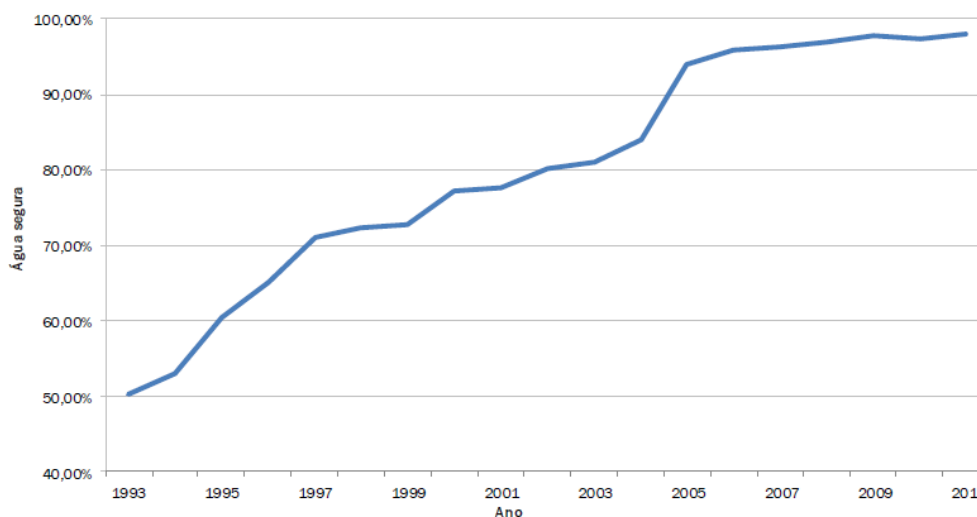


Figura 7 - Evolução do indicador "Água Segura" (controlada e de boa qualidade) na torneira do consumidor (em %), entre 1993 e 2011 (ERSAR, 2012a).

Desde que a ERSAR iniciou a sua actividade (2004), destaca-se, a análise relativa à variação percentagem de análises em falta, entre 2010 e 2011, em que o indicador apresenta uma melhoria com uma variação total positiva. Para a grande maioria dos parâmetros a variação é positiva, significando uma melhoria positiva em relação a 2010, por exemplo, para os parâmetros microbiológicos, pH, metais pesados e alguns pesticidas. O máximo de variação positiva e negativa encontra-se nos pesticidas, sendo positiva para o clortolurão (6,94%) e negativa para a metribuzina (-5,04%), reflectindo a dificuldade de implementação dos Planos de Controlo da Qualidade da Água (PCQA) por algumas entidades gestoras (ERSAR, 2012a).

Em 2011, nos pontos de entrega, apenas a terbutilazina foi detectada com valor acima do limite 0,1 µg/L, com um valor máximo de 0,53 µg/L. O parâmetro Pesticidas – totais, também foi detectado acima do limite 0,5 µg/L, com um máximo de 0,53 µg/L. Na torneira do consumidor, para além da terbutilazina e Pesticidas – totais, o pesticida alacloro, foi detectado com um máximo de 0,1 µg/L (ERSAR, 2012a).

5.3 SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS (SNIRH)

O Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) foi criado pelo Instituto da Água (INAG) em meados de 1995 e publicitado para o exterior no Dia Nacional da Água (1 de Outubro). No dia 1 de Outubro de 1997 passou-se a disponibilizar, via Internet, páginas estáticas e dinâmicas com acesso directo à Base de Dados do SNIRH (SNIRH, 2012).

O sistema de monitorização dos recursos hídricos nacionais é suportado por uma base de dados preparada para armazenar e divulgar publicamente dados hidro-meteorológica e de

qualidade da água (superficial e subterrânea), recolhida na rede de monitorização de recursos hídricos do Ministério do Ambiente (SNIRH, 2012).

A implementação de uma rede de referência de monitorização da qualidade da água permite obter informação sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas da água, relacionando-as tanto com as condições naturais, como com as acções antropogénicas e usos existentes, da saúde pública e estabilidade dos ecossistemas e, desta forma apoiar a gestão da água no domínio da verificação das exigências em termos de qualidade (INAG, 2001a).

A rede de qualidade da água tem como principal objectivo constituir um sistema de monitorização que permita reunir o conjunto de elementos necessários a uma avaliação da qualidade dos recursos hídricos nacionais. Esta por sua vez, tem como principais objectivos (INAG, 2001a):

- Classificação do meio hídrico em função dos usos existentes e previstos;
- Avaliação do estado de qualidade das águas doces superficiais e subterrâneas;
- Verificação do cumprimento do normativo nacional e comunitário;
- Caracterização da qualidade da água nos rios transfronteiriços para verificação de acordos e convénios internacionais;
- Controlo de qualidade das origens de água para abastecimento público;
- Controlo das fontes de poluição pontuais e difusas mais significativas;
- Avaliação da eficácia dos programas de redução da poluição;
- Identificação de episódios de poluição;
- Avaliação da carga poluente total descarregada para o mar;
- Informação de base para o estabelecimento de modelos de qualidade;
- Controlar as fontes de poluição pontuais e difusas mais significativas;
- Definir medidas e programas de despoluição que permitam melhorar e/ou preservar a qualidade da água;
- Apoiar o licenciamento de novos usos;
- Avaliar a eficácia dos programas de redução da poluição.

A distribuição das estações superficiais contemplam origens de água para abastecimento humano, zonas fronteiriças, troços de verificação do cumprimento de directivas comunitárias, zonas críticas de afluência de carga poluente significativa e zonas não sujeitas a intervenções antropogénicas que sirvam de referência. Cada estação poderá ter um ou mais objectivos de acordo com as finalidades propostas, os parâmetros físico-químicos, microbiológicos e respectiva frequência de amostragem depende dos objectivos atribuídos a cada estação (INAG, 2001a).

Quanto à rede de monitorização da qualidade da água subterrânea esta é mais incipiente, uma vez que, poucos sistemas são controlados periodicamente a nível qualitativo e apresentam algumas deficiências, a nível de parâmetros e frequências de amostragem. Estas redes começaram a ser implementadas em Portugal na década de 80, desenvolvendo-se fundamentalmente na Bacia do Tejo-Sado. Na Orla Meridional, o controlo periódico e sistemático da qualidade da água subterrânea nos diversos sistemas aquíferos iniciou-se em 1995 (INAG, 2001b).

Na rede de qualidade foram integradas, preferencialmente, captações de abastecimento público com o intuito de controlar a qualidade das origens da água de abastecimento às populações. Quanto à periodicidade da rede de qualidade, e atendendo à estabilidade química que normalmente se verifica nestas águas, as campanhas de amostragem realizam-se semestralmente (INAG, 2001b).

Com vista a caracterizar a ocorrência de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano foi feita, através do *síte* do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH), a recolha de informação disponível relativa à rede de monitorização da qualidade da água superficial, para as estações seleccionadas, sendo estas as que apresentam como objectivo da monitorização a referência “captação”, ou seja, as estações relativas a águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano. Quanto às águas subterrâneas, foi seleccionada a rede de qualidade de águas subterrâneas, uma vez que e a maior parte das massas de água subterrânea constituem origens de água para consumo humano.

Analisaram-se e seleccionaram-se em ambas as redes, as estações com valores de pesticidas superiores ou iguais ao valor 0,1 µg/L (valor máximo permitido em águas destinadas ao consumo humano, na torneira, para pesticidas individuais) e 0,5 µg/L (para pesticidas totais) (*Vide* Anexo I - relativo às águas superficiais e Anexo II - relativo às águas subterrâneas).

Importa ter presente que os tratamentos efectuados às águas destinadas ao consumo humano nem sempre são eficazes na remoção de pesticidas.

De referir, ainda, que para as águas subterrâneas encontram-se definidas normas de qualidade para os pesticidas correspondentes, também, 0,1 µg/L para os pesticidas individuais e 0,5 µg/L para os pesticidas totais.

5.3.1 Ocorrência de pesticidas na rede de qualidade da água superficial – Objectivo captação

O SNIRH (2012) contempla 258 estações pertencentes à rede de qualidade de águas superficiais com o objectivo de captação, em Portugal Continental, distribuídas pelas RH conforme ilustra o Quadro 4.

Quadro 4 - Nº de estações pertencentes à rede de qualidade de água superficial com o objectivo de captação (SNIRH, 2012).

Região Hidrográfica	Estações de monitorização
	Águas Superficiais
RH1 – Minho e Lima	18
RH2 – Cávado, Ave e Leça	23
RH3 – Douro	95
RH4 – Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste	31
RH5 – Tejo	39
RH6 – Sado e Mira	6
RH7 – Guadiana	38
RH8 – Ribeiras do Algarve	8
TOTAL	258

Após análise detalhada, do total das 258 estações monitorizadas das águas superficiais, 44,57% (115 estações) não tem análises de parâmetros de pesticidas, 44,57% (115 estações) estão abaixo dos 0,1 µg/L e as restantes 10,85% (28 estações), encontram-se acima dos 0,1 µg/L (Figura 8).

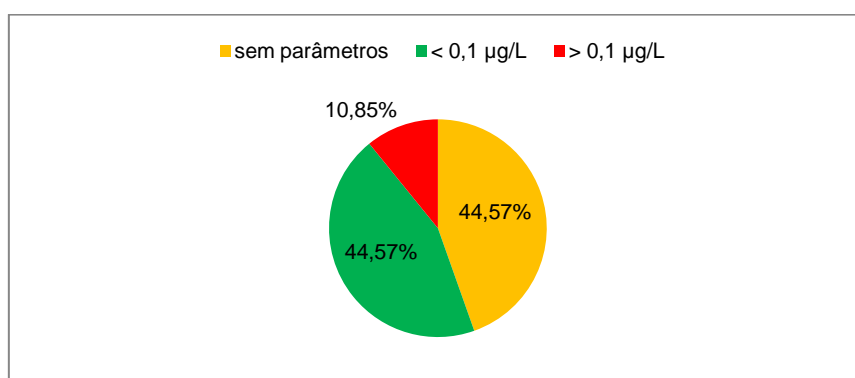


Figura 8 - Estações de águas superficiais pertencentes à rede de qualidade de água superficial com o objectivo de captação (em %) a nível nacional com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, no período 1996-2009.

Existem 67 estações que foram entretanto extintas, das quais, duas estações apresentam registos de valores acima de 0,1 µg/L e sete com valores abaixo dessa concentração. Das duas primeiras, uma localiza-se na RH2 – Cávado, Ave e Leça e foi extinta em 30 de Maio

de 2000, e outra na RH4 – Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste que foi extinta em 30 de Novembro de 1998. As sete estações com valores abaixo encontram-se distribuídas pelas RH5 - Tejo, RH6 - Sado e Mira e RH7 – Guadiana. As restantes 58 estações extintas não têm registos sobre pesticidas.

As 28 estações de águas superficiais com concentrações de pesticidas acima de 0,1 µg/L estão distribuídas por todas as RH de Portugal Continental (Figura 9), havendo um maior número de estações com concentração de pesticidas na água superior a 0,1 µg/L, na RH1 – Minho e Lima e na RH7 – Guadiana (ambas com cinco estações). As restantes RH têm, cada uma, três estações com valores acima do permitido.

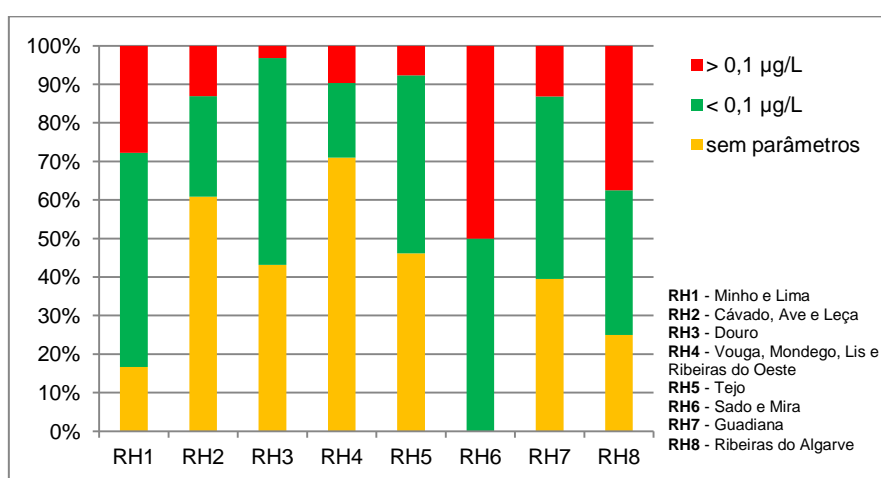


Figura 9 - Estações de águas superficiais pertencentes à rede de qualidade de água superficial com o objectivo de captação (em %) com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, por Regiões Hidrográficas, no período 1996-2009.

Da análise dos resultados apresentados na Figura 10 e Quadro 5, verifica-se que foram detectados 17 pesticidas com valores acima de 0,1 µg/L, em 28 estações pertencentes à rede de qualidade da água superficial, nomeadamente 2,4,5-T, 2,4-D, alacloro, atrazina, bentazona, diurão, EPTC, linurão, MCPA, mecoprope, molinato, simazina, metolacoloro, terbutilazina, diazinão, dimetoato e aldrina, no período de 1996 a 2009.

Os pesticidas mais detectados nas 28 estações de monitorização com concentrações superiores a 0,1 µg/L foram, a simazina (10 estações), bentazona (9 estações), 2,4-D (8 estações), MCPA (8 estações) e metolacoloro (8 estações).

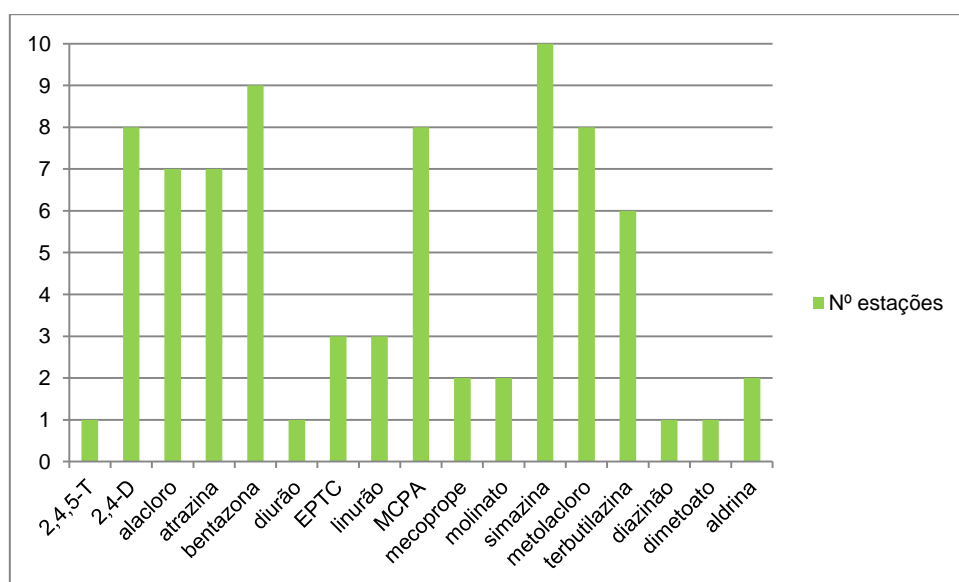


Figura 10 – Nº de estações superficiais com registo de concentração de pesticidas > 0,1 µg/L e pesticidas detectados, no período 1996-2009.

Detectaram-se em todas as regiões hidrográficas, estações com um ou mais pesticidas, estando representado no Quadro 5, a distribuição de pesticidas por região hidrográfica.

Quadro 5 - Nº de estações superficiais com detecção de pesticidas em concentrações > 0,1 µg/L, por Regiões Hidrográficas, no período 1996-2009.

Pesticidas	Região Hidrográfica								Total
	RH1	RH2	RH3	RH4	RH5	RH6	RH7	RH8	
	Nº de Estações com concentrações de pesticidas > 0,1µg/L								
HERBICIDAS									
2,4,5-T	-	1	-	-	-	-	-	-	1
2,4-D	-	1	1	-	3	-	3	-	8
alacloro	1	1	1		1	-	2	1	7
atrazina	1	-	1	1	2	-	2	-	7
bentazona	-	1	2	-	3	-	3	-	9
diurão	-	-	-	1	-	-	-	-	1
EPTC	-	2	-	1	-	-	-	-	3
linurão	2	-	-	1	-	-	-	-	3
MCPA	1	1	1	-	2		3	-	8
mecoprope	1	1	-	-	-		-	-	2
molinato	-	-	1	-	-	-	1	-	2
simazina	1	2	-	1	1	1	3	1	10
metolaclo	1	1	-	-	1	2	2	1	8
terbutilazina	1	-	-	1	-	-	4	-	6
INSECTICIDAS									
diazinão	-	-	-	1	-	-	-	-	1
dimetoato	-	-	-	1	-	-	-	-	1
aldrina	-	-	-	1	1	-	-	-	2

Os pesticidas com valor acima de 0,1 µg/L, foram detectados nas estações da rede de qualidade de águas superficiais, no período de 1996 a 2009 (Quadro 6), com exceção de 1997, do qual não existem registros. Podemos observar que, desde a retirada do mercado da atrazina e simazina, em 2005 e 2007, respectivamente, a terbutilazina tem sido detectada frequentemente, pois trata-se de uma das substâncias alternativas à atrazina e simazina.

Quadro 6 – Detecção dos pesticidas com concentração > 0,1 µg/L, no período de 1996 a 2009.

Pesticidas	Ano de detecção												
	1996	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
HERBICIDAS													
2,4,5-T	s/R	s/R	D>	D<	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R
2,4-D	s/R	s/R	D>	D>	D>	D<	D<	D<	s/R	D<	D<	s/R	D<
alaclo	s/R	s/R	D>	D>	D>	D>	D<	D<	D<	D<	D<	D<	s/R
atrazina	s/R	s/R	D>	D>	D>	D>	D<	D>	D<	D<	D<	D>	D<
bentazona	s/R	s/R	D>	D>	D>	D<	D>	D<	s/R	D<	D<	D<	D<
diurão	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	D>	s/R	s/R
EPTC	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	D<	D<	D>
linurão	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	D>	D<	D>
MCPA	s/R	s/R	D>	D<	D<	D<	D<	D<	s/R	s/R	s/R	D<	D<
mecoprop	s/R	s/R	D>	D<	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R
molinato	s/R	s/R	D>	D<	D<	D>	D<	D<	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R
simazina	s/R	s/R	D>	D>	D>	D>	D>	D<	D>	D>	D<	D>	s/R
s-metolaclo	s/R	s/R	D>	D>	D>	D>	D<	D<	D<	D<	D<	D>	D>
terbutilazina	s/R	s/R	s/R	s/R	D<	D>	D<	s/R	D>	D>	D>	D>	D>
INSECTICIDAS													
diazinão	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	D>	s/R	s/R	s/R
dimetoato	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	D>	s/R	s/R	s/R
aldrina	D>	D>	D>	D<	D<	D<	D<	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R	s/R

LEGENDA:

D>: Pesticida detectado com concentração > 0,1 µg/L, em pelo menos uma das estações em análise;
D<: Pesticida detectado com concentração < 0,1 µg/L, em pelo menos uma das estações em análise;
s/R: Sem registro de pesticida, nas estações em análise.

No quadro seguinte (Quadro 7), identificam-se por concelho as frequência de amostras, cujas concentrações ultrapassam o valor de 0,1 µg/L. Desta forma, os pesticidas que se evidenciaram com maior incidência foram a simazina, atrazina, bentazona e 2,4-D.

Quadro 7 - Frequência de amostras com concentração de pesticidas/metabolitos > 0,1 µg/L, concentrações máximas registadas, concelho de detecção, período de análise e data de detecção de pesticidas e/ou metabolitos, em águas superficiais.

Substância activa	Frequência de amostras com concentração > 0,1µg/L	Nível Máximo de concentração (µg/L)	Concelho	Período de detecção	Deteção
HERBICIDAS					
2,4,5-T	3/14	0,470	Santo Tirso	1999 - 2000	15-12-1999
2,4-D	19/179	1,420	Vila Nova de Gaia	1999 - 2004; 2007; 2009	26-06-2001
alacoloro	14/159	2,830	Elvas	1999 - 2003	25-09-2002
atrazina	29/202	3,297	Elvas	1999 - 2003	15-04-2000
bentazona	20/247	1,740	Abrantes	1999 - 2000; 2006	24-03-2000
			Castelo de Vide	1999 - 2004; 2009 - 2010	20-03-2000
			Salvaterra de Magos	1999 - 2004; 2006	21-03-2000
			Torre de Moncorvo	1999 - 2003	17-03-2000
			Vila Nova de Gaia	1999 - 2004; 2007 - 2009	18-03-2000
diurão	1/3	0,226	Peniche	2006	04-04-2006
EPTC	3/23	4,260	Fafe	2007 - 2009	19-01-2009
linurão	3/21	6,360	Valença	2007 - 2009	09-07-2008
MCPA	11/160	1,770	Santo Tirso	1999 - 2000	25-06-1999
mecoprope	2/24	0,620	Melgaço	1999 - 2000	24-11-1999
molinato	4/62	0,320	Elvas	1999 - 2003	25-05-1999
simazina	55/231	8,510	Elvas	1999 - 2003	25-11-2002
s-metolacoloro	16/146	0,810	Elvas	1999 - 2003	25-11-2002
terbutilazina	10/68	110,0	Mértola	2005 - 2008	10-04-2007
INSECTICIDAS					
diazinão	1/3	0,220	Peniche	2006	07-11-2006
dimetoato	1/5	0,930	Peniche	2006; 2010	07-11-2006
aldrina	4/43	3.000	Abrantes	1990 - 1993; 1996; 1998 - 2003; 2010 - 2011	21-02-1996

Os 26 concelhos em que se detectaram pesticidas acima do valor de 0,1 µg/L foram: Abrantes, Alcobaça, Aljustrel, Barcelos, Barrancos, Castelo de Vide, Cuba, Elvas, Fafe, Lagos, Melgaço, Mértola, Miranda do Douro, Monção, Moura, Ourique, Peniche, Ponte de Lima, Redondo, Salvaterra de Magos, Santo Tirso, Silves, Torre de Moncorvo, Vale de Cambra, Valença e Vila Nova de Gaia.

Os concelhos que apresentaram maior número de pesticidas, isto é, com pelo menos um pesticida acima do valor 0,1 µg/L, nas estações pertencentes à rede de qualidade das águas superficiais foram Elvas, Santo Tirso, Mértola, Salvaterra de Magos, Peniche e Vila Nova de Gaia.

O nível de concentração máximo dos insecticidas diazinão e dimetoato foi registado em Peniche com uma concentração de 0,220 µg/L e 0,930 µg/L, respectivamente, tendo a aldrina sido registada em Abrantes, com uma concentração de 3 µg/L. Quanto aos herbicidas as concentrações máximas foram de 0,470 µg/L de 2,4,5-T e 1,770 µg/L de MCPA no concelho de Santo Tirso, 1,420 µg/L (2,4-D) em Vila Nova de Gaia, 2,830 µg/L

(alacolor), 3,297 µg/L (atrazina), 0,320 µg/L (molinato), 8,510 µg/L (simazina), 0,704 µg/L (s-metolacolor) no concelho de Elvas, 1,740 µg/L (bentazona) em Abrantes, Castelo de Vide, Salvaterra de Magos, Torre de Moncorvo e Vila Nova de Gaia, 0,226 µg/L (diurão) em Peniche, 4,260 µg/L (EPTC) em Fafe, 6,360 µg/L (linurão) em Valença, 0,620 µg/L (mecoprope) em Melgaço e 110 µg/L (terbutilazina) em Mértola.

5.3.2 Ocorrência de pesticidas na rede de qualidade de águas subterrâneas

Quanto às estações de monitorização da rede de qualidade de águas subterrâneas, após consulta e análise do SNIRH conclui-se que existem 1056 estações de qualidade de águas subterrâneas, distribuídas pelas seguintes RH, de acordo com o Quadro 8:

Quadro 8 - Nº de estações pertencentes à rede de qualidade de água subterrânea (SNIRH, 2012).

Região Hidrográfica	Estações de monitorização
	Águas Subterrâneas
RH1 – Minho e Lima	18
RH2 – Cávado, Ave e Leça	35
RH3 – Douro	62
RH4 – Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste	285
RH5 – Tejo	293
RH6 – Sado e Mira	58
RH7 – Guadiana	125
RH8 – Ribeiras do Algarve	180
TOTAL	1056

Do total das 1056 estações monitorizadas, em 476 estações (45,08%) não existem análises de parâmetros de pesticidas, 556 estações (52,65%) têm concentrações de pesticidas inferiores a 0,1 µg/L e em 24 estações (2,27%) os níveis de pesticidas na água estão acima desta concentração, como demonstra a Figura 11.

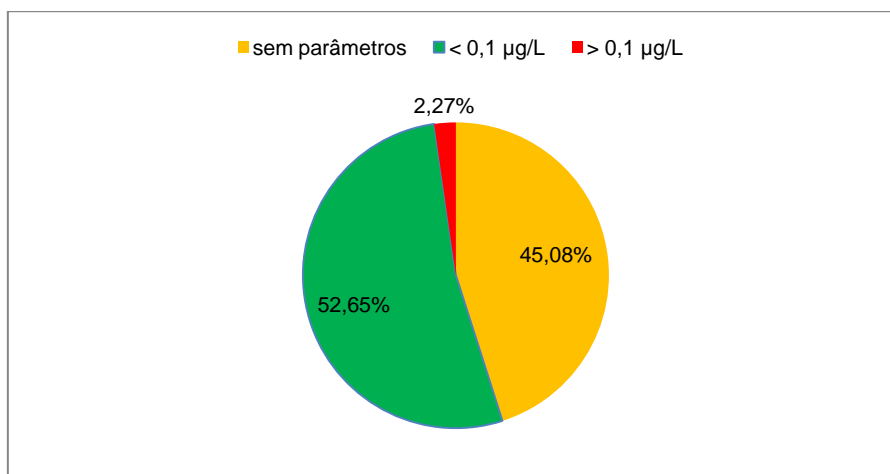


Figura 11 - Estações de águas subterrâneas (em %) a nível nacional com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, em 2004, 2005, 2010 e 2011.

Foram detectados valores superiores ao máximo permitido (0,1 µg/L) em dez estações (3,5%), na RH4 - Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste, em dez estações (3,4%) na RH5 - Tejo e em quatro estações (2,2%) na RH8 - Ribeiras do Algarve (Figura 12).

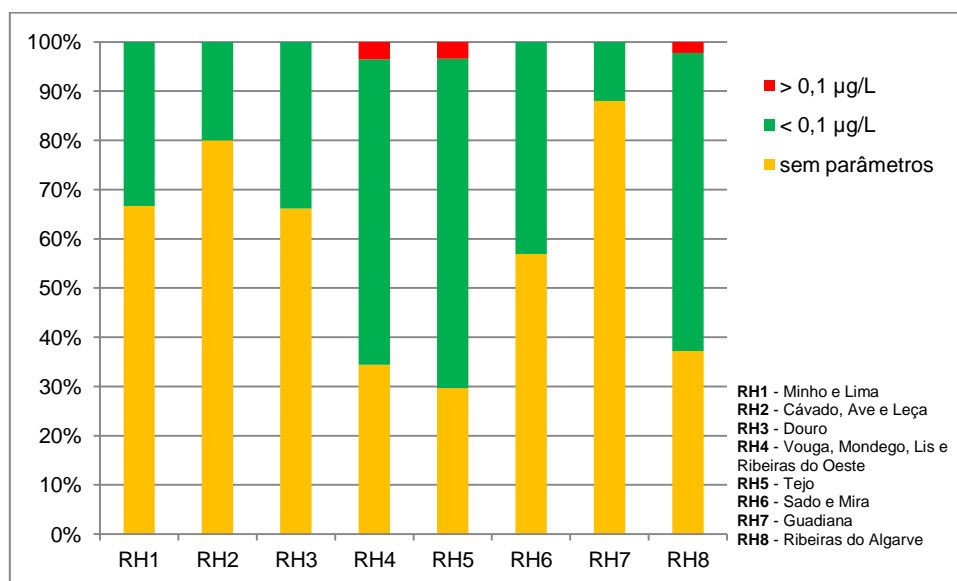


Figura 12 - Estações de águas subterrâneas (em %) com concentração de pesticidas < 0,1 µg/L e > 0,1 µg/L, por Regiões Hidrográficas, em 2004, 2005, 2010 e 2011.

Do estudo da rede de monitorização das águas subterrâneas, nomeadamente das 24 estações que apresentaram ocorrência de pesticidas e/ou metabolitos superior a 0,1 µg/L, os pesticidas mais detectados foram os herbicidas alacloro, atrazina e diurão. O metabolito mais encontrado foi a desetilatrazina (Figura 13).

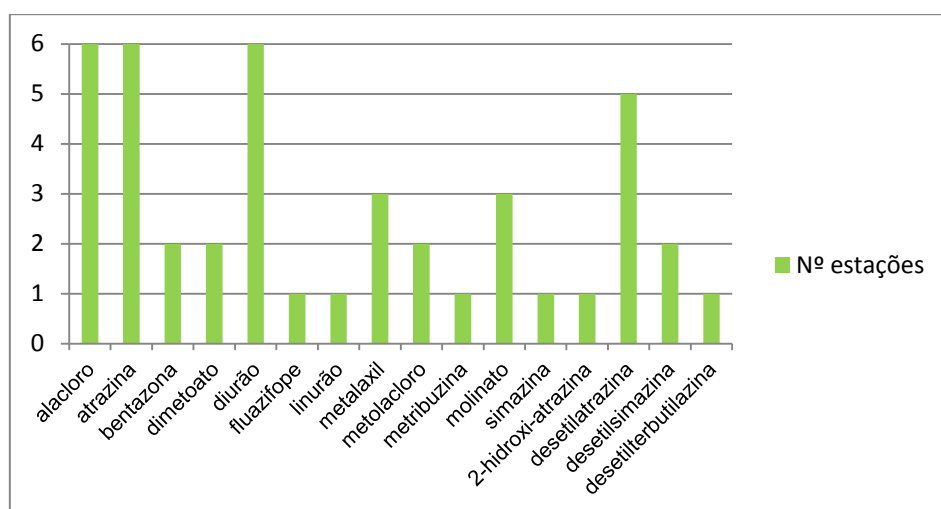


Figura 13 – Nº de estações subterrâneas com registo de concentração de pesticidas e/ou metabolitos > 0,1 µg/L e pesticidas/metabolitos detectados, em 2004, 2005, 2010 e 2011.

Da pesquisa, por Regiões Hidrográficas, na rede de qualidade de águas subterrâneas, observou-se a ocorrência de pesticidas e/ou metabolitos, com valores superiores 0,1 µg/L, em apenas três regiões (RH4 - Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste, RH5 – Tejo e RH8 - Ribeiras do Algarve), conforme o Quadro 9.

Quadro 9 - Nº de estações subterrâneas com concentração de pesticidas e/ou metabolitos > 0,1µg/L e pesticidas/metabolitos detectados, por Regiões Hidrográficas.

Pesticidas/Metabolitos	Regiões Hidrográficas			Total
	RH4	RH5	RH8	
	Nº Estações com concentração de pesticidas > 0,1 µg/L			
HERBICIDAS				
alacoloro	5	1	-	6
atrazina	1	5	-	6
bentazona	-	2	-	2
diurão	1	1	4	6
fluazifope	-	1	-	1
linurão	-	1	-	1
metolacoloro	-	2	-	2
metribuzina	1	-	-	1
molinato	3	-	-	3
simazina	-	1	-	1
FUNGICIDAS				
metalaxil	1	2	-	3
INSECTICIDAS				
dimetoato	2	-	-	2
METABOLITOS				
2-hidroxi-atrazina	-	1	-	1
desetilatraxina	1	4	-	5
desetilsimazina	1	1	-	2
desetilterbutilazina	1	-	-	1

Os pesticidas e/ou metabolitos com concentração superior a 0,1 µg/L, analisados nas 24 estações da rede de qualidade de águas subterrâneas, foram registados nos anos de 2004, 2005, 2010 e 2011 (Quadro 10), não existindo nenhum registo de monitorização antes de 2004 e entre 2006 e 2009.

Quadro 10 - Ocorrência, por concelho de detecção de pesticidas e/ou metabolitos nas estações de águas subterrâneas com concentração > 0,1 µg/L, em 2004, 2005, 2010 e 2011.

Período e concelho de detecção > 0,1 µg/L			
Ano	Mês	Pesticida/Metabolito	Concelhos
2004	Agosto	diurão	Silves
	Setembro	atrazina	Sintra
		desetilatrazina molinato	Alcobaça
	Outubro	atrazina simazina	Benavente
		diurão metolaclo desetilatrazina bentazona	Golegã
2005	Março	diurão	Sintra
		molinato	Alcobaça
	Abril	metalaxil alaclo	Caldas da Rainha
		atrazina metolaclo desetilatrazina desetilsimazina	Golegã
	Maio	alaclo	Ferreira do Zêzere
2010	Junho	diurão	Silves
		atrazina desetilatrazina	Golegã
		linurão 2-hidroxi-atrazina	Palmela
	Julho	metalaxil	Sardoal
		alaclo	Caldas da Rainha
		fluazifope	Sardoal
		desetilterbutilazina	Peniche
	Outubro	atrazina bentazona	Golegã
2011	Fevereiro	dimetoato	Lourinhã
			Torres Vedras
		alaclo	Lourinhã
			Torres Vedras
		metribuzina	Peniche
	Abril	metalaxil	Mora
		desetilsimazina	Alcobaça

Apresentam-se no Quadro 11, em termos de frequência de amostras das águas subterrâneas, as substâncias com valor acima de 0,1 µg/L, os pesticidas com maior número de registos, nas estações analisadas, foram o alaclo, atrazina, diurão e o metabolito desetilatrazina.

Quadro 11 – Frequência de amostras com concentração de pesticidas/metabolitos > 0,1 µg/L, concentrações máximas registadas, concelho de detecção, período de análise e data de detecção de pesticidas e/ou metabolitos, em águas subterrâneas.

Substância activa	Frequência de amostras com concentração > 0,1µg/L	Nível Máximo de concentração (µg/L)	Concelhos	Período de análise	Deteção
HERBICIDAS					
alacoloro	7/15	6,420	Bombarral	2004; 2005; 2010; 2011	28-02-2011
atrazina	6/13	11,400	Sintra	2004; 2005; 2010	19-07-2010
bentazona	2/4	29,100	Golegã	2004; 2005; 2009	21-10-2004
diurão	6/23	50,00	Silves	2004; 2005	18-08-2004
fluazifope	1/1	0,265	Sardoal	2010	28-07-2010
linurão	1/1	0,539	Palmela	2010	25-06-2010
s-metolacloro	3/3	35,070	Golegã	2004; 2005	12-04-2005
metribuzina	1/3	0,236	Peniche	2005; 2010; 2011	28-02-2011
molinato	3/2	110,00	Sintra	2004; 2005; 2009; 2011	29-09-2004
simazina	1/2	0,112	Benavente	2004; 2005	06-10-2004
INSECTICIDAS					
dimetoato	2/3	3,120	Lourinhã	2010; 2011	28-02-2011
FUNGICIDAS					
metalaxil	3/4	2,300	Caldas da Rainha	2005	18-04-2005
METABOLITOS					
2-hidroxi-atrazina	1/1	0,308	Palmela	2010	25-06-2010
desetilatrazina	5/11	0,440	Golegã	2004; 2005	12-04-2005
desetilsimazina	2/4	0,500	Golegã	2004; 2005	12-04-2005
desetilterbutilazina	1/3	0,404	Peniche	2005; 2010; 2011	15-07-2010

Os 14 concelhos em que se detectou pesticidas e/ou metabolitos acima do valor 0,1 µg/L foram: Alcobaça, Benavente, Bombarral, Caldas da Rainha, Ferreira do Zêzere, Golegã, Lourinhã, Mora, Palmela, Peniche, Sardoal, Silves, Sintra e Torres Vedras.

O insecticida detectado, foi o dimetoato, com uma concentração máxima de 3,120 µg/L no concelho da Lourinhã. O fungicida metalaxil foi detectado com um máximo de concentração de 2,300 µg/L no concelho das Caldas da Rainha. Os herbicidas foram registados com uma concentração máxima nos seguintes concelhos: alacoloro (6,420 µg/L) no concelho da Lourinhã, atrazina (11,400 µg/L) e molinato (110 µg/L) em Sintra, a bentazona (29,100 µg/L) e s-metolacloro (35,070 µg/L) no concelho da Golegã, diurão (50 µg/L) em Silves, fluazifope (0,265 µg/L) no Sardoal, linurão (0,539 µg/L) em Palmela, metribuzina (0,236 µg/L) em Peniche, simazina (0,112 µg/L) em Benavente. Os metabolitos detectados foram 2-hidroxi-atrazina com uma concentração máxima de 0,308 µg/L em Palmela, desetilatrazina e desetilsimazina com 0,440 µg/L e 0,500 µg/L, respectivamente na Golegã e desetilterbutilazina com 0,404 µg/L no concelho de Peniche.

O concelho da Golegã, apresentou o maior número de estações com diferentes pesticidas nas águas subterrâneas, tais como atrazina, bentazona, diurão, metolacloro e os metabolitos desetilatrazina e desetilsimazina.

Observou-se em apenas duas estações, situadas nos concelhos da Golegã e Palmela, o registo do parâmetro Pesticidas Totais com valor superior a 0,5 µg/L. Os valores registados para este parâmetro foram, 0,515 µg/L no concelho da Golegã e 0,847 µg/L no concelho de Palmela, ambos registados em Junho de 2010. Na estação situada no concelho da Golegã, com a designação AC1 a 27,2 m de profundidade, foram registados, o herbicida atrazina (0,136 µg/L) e o metabolito desetilatrazina (0,304 µg/L). Em Palmela, registou-se, num poço a 5,2 m de profundidade, o linurão e o metabolito 2-hidroxi-atrazina com concentração de 0,539 µg/L e 0,308 µg/L, respectivamente.

Contudo numa análise mais detalhada, existiam mais estações nestas condições, nomeadamente no concelho das Caldas da Rainha, Lourinhã, Sintra, Torres Vedras e Golegã.

No concelho das Caldas da Rainha, em Abril de 2005, foi detectado num furo (50 m de profundidade) o herbicida alacloro e o fungicida metalaxil com concentrações de 0,440 µg/L e 2,300 µg/L, respectivamente.

Num furo vertical (profundidade 58 m) localizado na Lourinhã, foi detectado em Fevereiro de 2011, o herbicida alacloro e o insecticida dimetoato com uma concentração de 6,420 µg/L e 3,120 µg/L, respectivamente.

Em Sintra, num poço com 5,5 m de profundidade foi detectado, em Setembro de 2004, atrazina e o metabolito desetilatrazina com 11,400 µg/L e 0,412 µg/L.

No concelho de Torres Vedras, num poço, o alacloro e o insecticida dimetoato foram detectados, em Fevereiro 2011, com concentração de 0,163 µg/L e 0,474 µg/L.

No concelho da Golegã, foram registados ainda, no furo (330/233) com profundidade de 24 m, em Outubro de 2004, os herbicidas bentazona (29,100 µg/L), diurão 0,766 µg/L) e s-metolacloro (3,600 µg/L); e em Abril de 2005 os herbicidas atrazina (0,170 µg/L), s-metolacloro (35,070 µg/L) e ainda os metabolitos desetilatrazina (0,440 µg/L) e desetilsimazina (0,500 µg/L). Noutro furo (341/253) a 20 m de profundidade, foram detectados, em Outubro de 2004 os herbicidas atrazina (1,0 µg/L) e bentazona (2,260 µg/L) e ainda o metabolito desetilatrazina (0,324 µg/L).

Apesar de não apresentarem valores superiores a 0,5 µg/L, ocorreram mistura de pesticidas, numa mina no concelho do Sardoal, onde foi detectado em Julho de 2010 o herbicida fluazifope (0,265 µg/L) e o fungicida metalaxil (0,161 µg/L). No concelho de Benavente, num poço com 7,6m foram registados, em Outubro de 2004, os herbicidas atrazina (0,101 µg/L) e simazina (0,112 µg/L).

De notar que, dos pesticidas detectados nas estações da rede de qualidade de águas superficiais e subterrâneas (Quadro 12), apenas continuam homologados em Portugal os seguintes: 2,4-D, bentazona, fluazifope, linurão, MCPA, mecoprope, metribuzina, metalaxil, molinato, metolaclo e terbutilazina. Das substâncias detectadas, pertencem à lista de substâncias prioritárias (Directiva n.º 2008/105/CE de 16 de Dezembro de 2008), o alacloro, atrazina, aldrina, diurão e simazina. Para uma possível designação como substâncias prioritárias, estão identificadas, a bentazona e o mecoprope.

Quadro 12 - Pesticidas detectados nas estações da rede de qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

PESTICIDAS DETECTADOS						
Águas Superficiais				Águas Subterrâneas		
-	2,4,5-T	H	P?	me coprope	P	alaclo ro
H	2,4-D	H		molinato	P	atrazina
P	alaclo ro	P		simazina	H	P?
P	atrazina	H		s-metolaclo ro	P	diurão
H	P?	bentazona	H	terbutilazina	H	fluazifope
P	diurão	-		diazinão	H	linurão
-	EPTC	-		dimetoato	H	metalaxil
H	linurão	P		aldrina	H	s-metolaclo ro
H	MCPA				H	metribuzina
METABOLITOS DETECTADOS						
-				2-hidroxi-atrazina		
				desetilatrazinaa		
				desetilsimazina		
				desetil terbutilazina		

LEGENDA:

H – Substância actualmente homologada em Portugal;

P – Substância pertencente à Lista de Substâncias Prioritárias;

P? – Substância identificada para uma possível integração na Lista de Substâncias Prioritárias.

Apesar de serem valores esporádicos, a simazina (8,51 µg/L), terbutilazina (110,0 µg/L), s-metolaclo (35,07 µg/L) e molinato (110,0 µg/L) apresentaram valores de concentração superior aos valores-guia recomendados pela Organização Mundial de Saúde: 2, 7, 10 e 6 µg/L, respectivamente. O s-metolaclo ultrapassou o limite permitido para crianças durante um dia (2 µg/L), estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (Quadro 13).

Quadro 13 - Valores guia recomendados pela OMS e EPA nas águas para consumo, para as substâncias simazina, terbutilazina, s-metolacoloro e molinato.

Entidade	OMS	EPA				
Substância activa	Ao longo da vida	Criança		Adulto		
		1 dia	10 dias	RfD	DWEL	Ao longo da vida
		µg/L				
simazina	2	-	-	0,02	0,7	-
terbutilazina	7	-	-	-	-	-
s-metolacoloro	10	2	2	0,1	3,5	0,7
molinato	6	-	-	-	-	-

IV – CONTRIBUIÇÃO PARA UMA METODOLOGIA NA SELECÇÃO DOS PESTICIDAS A MONITORIZAR E APOIO AO USO SUSTENTÁVEL DE PESTICIDAS PARA REDUÇÃO DE RISCOS: CASO DE ESTUDO.

6.1 OCUPAÇÃO CULTURAL A NÍVEL NACIONAL E NA ÁREA DE ESTUDO – CONCELHO DA GOLEGÃ

Em termos de área ocupada e de produção das principais culturas a nível nacional (Quadro 14), de acordo com as estatísticas agrícolas realizadas pelo INE, em 2011, verifica-se que as principais culturas na Região Norte em termos de ocupação do território são a vinha, oliveira, milho, castanheiro, amendoeira e batata. Na Região Centro a tendência mantém-se com a oliveira, vinha, milho e pêra a ocuparem os primeiros lugares. Na Região de Lisboa predominam as culturas de vinha, arroz, tomate de indústria, milho e batata. Na Região do Alentejo as culturas influentes são oliveiras, aveia, milho, vinha, trigo, girassol, arroz, cevada, tomate de indústria e batata. Na Região do Algarve as principais culturas são a de laranja, azeitona para azeite, a amêndoa, tangerina e a vinha.

Quadro 14 - Áreas ocupadas e produção das principais culturas, por regiões em 2011 (INE, 2012).

Região	Continente		Região Norte		Região Centro		Região de Lisboa		Região do Alentejo		Região do Algarve	
Culturas	ha	t	ha	t	ha	t	ha	t	ha	t	ha	t
Ameixa	1513	17166	189	1249	660	7227	75	653	511	6969	79	1068
Amêndoa	26877	7680	17310	6037	1152	564	5	7	908	323	7502	749
Arroz	31436	184087	0	0	6689	37507	4731	26250	19806	120230	210	100
Aveia	52351	48255	4330	2266	4615	3741	92	125	43002	41742	311	381
Aveia forrageira (a)	141821	2540501	18586	315506	37713	514549	2017	40340	81753	1635060	1752	35047
Azeitona de mesa	7635	9047	3661	3925	1534	1363	26	32	2187	3622	227	105
Azeitona para azeite	338048	497440	75996	69763	79539	80450	596	390	173392	334587	8525	12251
Batata	24312	341454	10397	135483	9121	135878	2245	22405	2266	43178	283	4510
Batata de regadio	20340	308287	8377	119601	7504	122464	2185	21720	2026	40257	249	4245
Castanha	34489	17953	30416	14554	3529	2756	5	6	523	623	16	15
Centeio	19718	18387	12798	12812	6753	5485	0	0	168	89	0	0
Cereja	5554	13119	3142	3458	2334	9507	8	30	66	115	5	8
Cevada	16626	20999	264	143	997	880	404	804	14698	18838	263	334
Feijão	3469	1978	1563	817	1819	1082	14	15	55	53	18	11
Girassol	22418	12572	0	0	131	68	133	156	22154	12348	0	0

Quadro 14 (cont.) - Áreas ocupadas e produção das principais culturas, por regiões em 2011 (INE, 2012).

Região	Continente		Região Norte		Região Centro		Região de Lisboa		Região do Alentejo		Região do Algarve	
Culturas	ha	t	ha	t	ha	t	ha	t	ha	t	ha	t
Grão-de-bico	1010	680	89	61	199	136	26	39	686	438	10	6
Kiwi	1581	23323	1217	17774	356	5473	2	25	4	35	2	16
Laranja	15990	223269	776	4866	918	7636	403	3672	2241	21639	11652	185456
Maçã	12383	244841	5157	86799	6646	149373	173	3076	394	5490	13	104
Milho forrageiro (a)	72608	3056869	40650	1963595	24838	702435	1549	85195	5517	303435	54	2210
Milho p/ grão	99688	830939	31262	109504	31285	243426	2724	33392	34176	421646	241	22972
Milho p/ grão de regadio	89474	806406	26280	102843	26117	225737	2697	33261	34176	421646	204	22920
Noz	17953	2682	14554	1410	2756	594	6	22	623	540	15	116
Pêra	10947	230099	465	3566	9971	220135	87	777	397	5410	26	211
Pêssego	3705	34492	371	1501	2373	21502	118	884	677	8366	166	2239
Tangerina	2160	32429	74	515	65	510	33	258	215	2233	1773	28913
Tomate (indústria)	15359	1150827	0	0	333	29306	2994	245210	12033	876312	0	0
Trigo	42465	50942	5820	5358	3607	4653	327	473	32027	39504	684	954
Trigo Mole	39597	47035	5820	5358	3545	4574	315	460	29233	35689	684	954
Uva de mesa	2467	15905	137	401	864	2398	187	1238	895	8183	384	3686
Uva para vinho	174976	722791	83014	285303	50306	218924	8343	40902	32158	175909	1155	1752

Nota: A produção de azeite corresponde à iniciada no ano agrícola indicado e continuada nos primeiros meses do ano seguinte.

(a) A produção das culturas forrageiras é expressa em matéria verde.

A incidência de superfícies ocupadas com as culturas da vinha, batata, hortícolas e flores por município determinou a definição de certas zonas no país a que se podem associar maiores riscos de poluição pela aplicação de pesticidas. Nestas regiões a área de vinha assumia relevância generalizada, mas surgia com especial incidência no norte e centro. Os índices mais baixos foram observados nos municípios do interior do Alentejo (Figura 14) (INE, 2009).

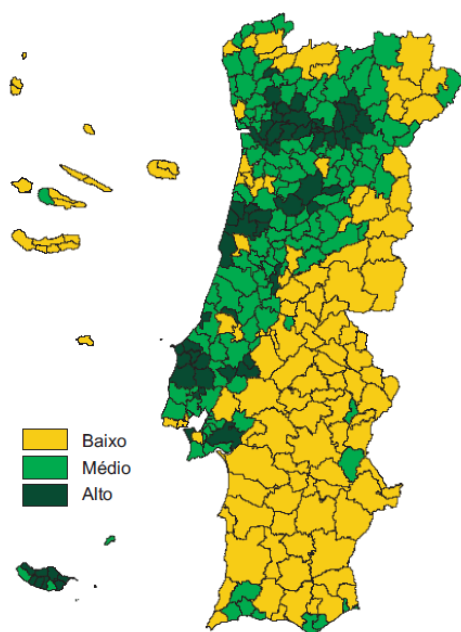


Figura 14 - Índice de risco de utilização de produtos fitofarmacêuticos, por município (INE, 2009)

No âmbito do cumprimento das exigências legislativas comunitárias (Directiva n.º 98/83/CE) e nacionais, nomeadamente, o Decreto-Lei n.º 306/2007 (art. 12º) que menciona:

1 - “as entidades gestoras devem controlar os pesticidas cuja presença seja provável numa determinada zona de abastecimento, tendo em conta a localização das suas origens de água.”

2 – A Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural, fixa até 31 de Julho de cada ano os pesticidas a controlar pelas entidades gestoras no ano seguinte.”

Propõe-se neste Capítulo, uma metodologia para a selecção adequada dos pesticidas a pesquisar nas águas subterrâneas, destinadas ao consumo humano, numa determinada região do país. O principal objectivo, será ajudar os profissionais da área no apoio à monitorização, decisão no uso e redução do risco dos pesticidas.

Tendo como base o ano de 2009 (último recenseamento agrícola efectuado), procedeu-se à recolha da seguinte informação:

1. Principais culturas existentes na área do estudo, em 2009. Seleccionou-se este ano por ser o das últimas estatísticas agrícolas territoriais;
2. Produtos homologados e condições de uso, neste caso, referentes ao ano corrente (2012), com o objectivo de caracterizar o uso das substâncias activas nas culturas;
3. Vendas de produtos fitofarmacêuticos, a nível nacional do ano em causa (2009);
4. Lista dos pesticidas a pesquisar nas águas para consumo humano, no concelho da Golegã, elaborado em Julho de 2008 pela DGADR.

Para a realização deste estudo seleccionou-se o concelho da Golegã, inserido na Região Hidrográfica do Tejo. A selecção desta zona deveu-se, nomeadamente aos seguintes factores:

- Apresenta elevada importância em termos agrícola, com uma agricultura intensiva, e com a presença de culturas relevantes a nível nacional;
- A nível hidrogeológico, tem na sua grande maioria uma grande vulnerabilidade a contaminações (Batista, 2003; Mendes *et al.*, 2006);
- Está incluída numa zona vulnerável, no âmbito da poluição das águas por nitratos de origem agrícola;
- Existirem estudos anteriores que evidenciam elevadas frequências de detecção de pesticidas em águas subterrâneas (Cerejeira, 1993; Moura, 1996);
- Terem sido detectados vários pesticidas em estações da rede de qualidade das águas subterrâneas do SNIRH, tal como evidenciado no capítulo anterior.

Este concelho, apresenta uma SAU de 5 823 ha de uma superfície total de 6 979 ha. Existem 218 explorações com 26,7 ha de SAU, em média. Com 5 343 ha de terra arável, as culturas e pastagens permanentes ocupam uma área de 342 e 131 ha, respectivamente. As hortas familiares ocupam 7 ha. As explorações que têm sistema de rega representam 91,28% (INE, 2010).

Em termos de ocupação cultural, no recenseamento agrícola de 1999, as culturas temporárias no concelho da Golegã, ocupavam uma área de 4518 ha. Os cereais para grão (3380 ha), a beterraba sacarina (456 ha), as hortícolas (434 ha) e a batata (171 ha) eram as principais culturas. As culturas permanentes ocupavam 351 ha e predominava o olival (216 ha), vinha (93 ha) e citrinos (34 ha). O milho, a beterraba sacarina, a batata, as hortícolas de ar livre e o tomate para indústria eram as culturas temporárias mais regadas. Quanto as culturas permanentes predominavam os citrinos e pastagens (INE, 2001).

Em 2009, ano do último recenseamento agrícola, a superfície regada de culturas permanentes totalizava 103 ha, predominando o olival com 54 ha, a vinha com 34 ha e os citrinos com 15 ha. As culturas temporárias regadas totalizaram 4378 ha, dominando os cereais para grão (3660 ha), as culturas hortícolas (471 ha) e a cultura da batata (228 ha) (INE, 2012). Evidencia-se que a Golegã tem a maior área regada de milho do país (3540 ha) (INE, 2011b).

6.2 PESTICIDAS HOMOLOGADOS PARA AS CULTURAS MAIS REPRESENTATIVAS DO CONCELHO

Devido à inexistência de valores disponíveis sobre quantidades de pesticidas utilizados por cultura/área/região, procedeu-se primeiramente a um levantamento dos pesticidas mais vendidos a nível nacional, das principais culturas existentes na região em estudo e produtos homologados para as principais culturas.

Para fazer cumprir o Regulamento (CE) nº 1185/2009, o Instituto Nacional de Estatística (INE), começou este ano a realizar inquéritos sobre quantidades de produtos fitofarmacêuticos aplicados por área e região, nas culturas de pomóideas, prunóideas, citrinos e oliveiras (culturas permanentes) (DGADR, comunicação pessoal, 2012).

A recolha de informação sobre o consumo de pesticidas foi feita com base nas vendas de produtos fitofarmacêuticos em 2009 (Quadro 15) (DGADR, 2010a).

Quadro 15 - Vendas de Produtos Fitofarmacêuticos em 2009 (DGADR, 2010a).

INSECTICIDAS		FUNGICIDAS		HERBICIDAS	
s.a	Quantitativo vendido (Kg)	s.a	Quantitativo vendido (kg)	s.a	Quantitativo vendido (kg)
clorpirifos	191301	enxofre	6692816	glifosato	1031667
dimetoato	99892	mancozebe	833602	terbutilazina	181553
fosmete	24125	folpete	327410	MCPA	53233
cipermetrina	17362	cobre (oxicloreto)	309139	oxifluorfena	31452
imidaclopride	9429	cobre (sulfato)	222276	triclopir	21578
<i>Bacillus thuringiensis</i>	3068	fosetil-alumínio	146520	2,4-D	18560
teflubenzurão	782	tirame	97634	propanil	16195
abamectira	419	cobre (hidróxido)	76685	amitrol	15513
buprofezina	263	cimoxanil	56579	metribuzina	12207
metomil	185	captana	46678	diflufenicão	9801
cihexaestanho	118	metalaxil	18744	clortolurão	8137
azadiractina	6.5	dodina	14812	diclofope	7536
		tebuconazol	13993.	nicossulfurão	4027
		propamocarbe	11687	bromoxinil	3574
		zirame	7030	trifluralina	1923
		ditianão	5222	metamitrão	469
		penconazol	4336	isoproturão	150
		imazalil	2545		
		miclobutanil	1410		

O Quadro 16 representa, com base nas vendas dos produtos fitofarmacêuticos em 2009 e nos produtos homologados actualmente, obtivemos uma possível indicação dos mais usados, para as culturas mais representativas em Portugal.

Quadro 16 - Produtos Fitofarmacêuticos homologados nas culturas mais representativas.

Cultura	Herbicidas	Insecticidas	Fungicidas
Batata	glifosato, metribuzina	clorpirifos, fosmete, imidaclopride, cipermetrina, <i>Bacillus thuringiensis</i>	mancozebe, cobre(sulfato), cobre (oxicloreto), folpete, cobre (hidróxido), cimoxanil, captana, metalaxil e propamocarbe
Citrinos	amitrol, terbutilazina, glifosato, oxifluorfena, diflufenicão.	clorpirifos, abamectrina, azadiractina, imidaclopride, fosmete	cobre (oxicloreto), cobre (hidroxicloreto), cobre (sulfato), fosepil-alumínio, imazalil
Milho	glifosato, terbutilazina, 2,4-D, nicossulfurão e bromoxinil	clorpirifos e cipermetrina	-
Oliveira	glifosato, terbutilazina, amitrol, oxifluorfena, diflufenicão	dimetoato, fosmete, <i>Bacillus thuringiensis</i>	cobre (oxicloreto), cobre (hidroxicloreto), cobre (sulfato), tebuconazol, ziram
Tomate de indústria	glifosato, metribuzina	clorpirifos, imidaclopride, cipermetrina, <i>Bacillus thuringiensis</i>	enxofre, mancozebe, cobre (oxicloreto), folpete, cobre (hidróxido), captana, metalaxil
Vinha	glifosato, terbutilazina, amitrol, oxifluorfena, diflufenicão	clorpirifos, imidaclopride, cipermetrina, <i>Bacillus thuringiensis</i> ,	enxofre, mancozebe, cobre (oxicloreto), folpete, fosepil-alumínio, cobre (hidróxido), cimoxanil, tebuconazol, metalaxil, penconazol, miclobutanil,

6.3 OCORRÊNCIA DE PESTICIDAS NA REDE DE QUALIDADE DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO CONCELHO DA GOLEGÃ

Conforme informação da Câmara Municipal da Golegã, actualmente os cinco aglomerados populacionais que constituem o concelho, encontram-se infra-estruturados com rede de distribuição domiciliária de água. Estes núcleos urbanos são a vila de Golegã, Azinhaga, Casal Centeio, Mato Miranda e São Caetano. Presentemente todas as cinco redes de distribuição existentes possuem uma origem comum, os furos JK1 e JK2 (código SNIRH 341/240 e 341/241), situados, respectivamente, junto da Azinhaga e junto da Quinta da

Broa. A captação é efectuada a sensivelmente 240 m de profundidade. A produção dos furos tem sido satisfatória dadas as características hidrogeológicas favoráveis dos terrenos aluvionares em que a maior parte do concelho se situa.

O SNIRH contempla 38 pontos de água no concelho, sendo 16 pertencentes à rede de monitorização da qualidade de águas subterrâneas. Quatro destas estações estão integradas no sistema aquífero T1 - Bacia do Tejo-Sado/Margem e as restantes no T7- Aluviões do Tejo (Figura 15).

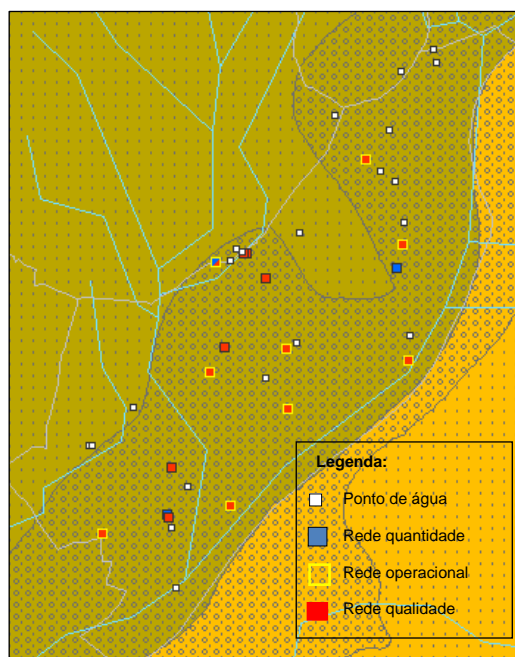


Figura 15 - Rede de qualidade da água e pontos de água subterrânea no concelho da Golegã (SNIRH, 2012).

Tendo no Capítulo anterior sido analisada a ocorrência de pesticidas acima de 0,1 µg/L para pesticidas individuais e 0,5 µg/L para pesticidas totais, evidencia-se que no concelho da Golegã existem cinco estações, localizadas nos Aluviões do Tejo, nestas condições, de um total de 16 estações, pertencentes à rede de qualidade de águas subterrâneas.

Apresenta-se no quadro seguinte (Quadro 17), os pesticidas e valores de concentração detectados, no concelho da Golegã, evidenciando-se no entanto que nenhuma destas estações são usadas actualmente para abastecimento público.

Quadro 17 - Estações e pesticidas/metabolitos registados no concelho da Golegã com concentração de pesticidas > 0,1µg/L.

Código Estações	Tipo de ponto de água	Profundidade (m)	Local	Pesticidas detectados >0,1µg/L	Valores detectados (µg/L)	Data de detecção
329/6 AC10	Furo vertical	22	A Sul de Riachos	s-metolacoloro	2,220	12/04/2005
330/233		24	Casa das Freiras	bentazona	29,100	21/10/2004
				diurão	0,766	
				s-metolacoloro	3,600	12/04/2005
				s-metolacoloro	35,070	
				atrazina	0,170	
				desetilatrazina	0,440	
desetilsimazina		0,500				
330/235		18	Quintanilha	atrazina	0,540	24/06/2010
				desetilatrazina	0,131	
341/17 AC1	27,2	Azinhaga	desetilatrazina	0,304	24/06/2010	
			pesticidas totais	0,515		
341/253	20	Pombalinho	atrazina	1,136	18/10/2004	
			bentazona	2,260		
			desetilatrazina	0,324		
			atrazina	1,000		

6.4 PESTICIDAS A PESQUISAR EM ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO NO CONCELHO DA GOLEGÃ

De acordo com a ERSAR (2012b), a lista dos pesticidas a pesquisar na água destinada ao consumo humano no território do Continente, anteriormente elaborada pela Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR) e baseada na informação de quantidades de substâncias activas vendidas a nível nacional, é presentemente elaborada, com frequência anual, pela Direcção-Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV) (ERSAR, 2012b). Esta lista está dividida por Direcções Regionais e dentro destas por várias zonas. O Concelho da Golegã pertence à Direcção Regional de Agricultura e Pescas de Lisboa e Vale do Tejo e está inserido na zona da Charneca e Vale do Tejo, juntamente com os concelhos de Abrantes, Almeirim, Benavente, Chamusca, Constância, Coruche, Entroncamento, Salvaterra de Magos e Sardoal. Nestes, no ano de 2009, as entidades gestoras dos sistemas de abastecimento de água, tinham de pesquisar os pesticidas apresentados no Quadro 18, de acordo com as exigências legais (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto, 2007).

Quadro 18 - Lista dos pesticidas a pesquisar nas águas em 2009 no Concelho da Golegã (DGADR, 2008).

Lista pesticidas a pesquisar em 2009 no Concelho da Golegã			
Superficiais		Subterrâneas	
cimoxanil	propanil	2,4-D	s-metolaclo
dimetoato	tebucozanol	alaclo	terbutilazina
MCPA	ditiocarbamatos	atrazina	desetilatraxina
		bentazona	desetilterbutilazina
		diurão	ditiocarbamatos
		molinato	triclopir

O valor paramétrico dos ditiocarbamatos é 0,5 µg/L (somatório dos ditiocarbamatos detectados). Em zonas onde não há arroz não é necessário pesquisar o molinato e propanil (DGADR, 2008).

Em 2010 deixou de ser necessária a pesquisa de ditiocarbamatos, à excepção do metabolito do propinebe, a propilenotiureia, nas regiões indicadas (DGADR, 2009).

As listas de pesticidas a pesquisar em 2011 e 2012 foram exactamente iguais. Os pesticidas pesquisados foram: cimoxanil e tebuconazol, nas águas superficiais; e 2,4-D, alaclo, atrazina, bentazona, diurão, terbutilazina, triclopir, desetilatraxina e desetilterbutilazina, nas águas subterrâneas (DGADR, 2010b, 2011b).

Os pesticidas a pesquisar em 2013 de acordo com DGAV (2012) na zona em estudo serão: alaclo, atrazina, bentazona, dimetoato, diurão e terbutilazina, bem como os metabolitos desetilatraxina e desetilterbutilazina. Segundo este documento, estes pesticidas deverão ser apenas pesquisados nas águas subterrâneas.

Com o objectivo de observar a execução das Directivas Comunitárias, particularmente a monitorização do parâmetro pesticidas nas águas subterrâneas, da região da Golegã, acedemos através do SNIRH, às estações de rede de qualidade destas, bem como às datas e pesticidas analisados. Na região da Golegã, das 16 estações da rede qualidade:

- Duas estações não têm parâmetros de pesticidas;
- Cinco estações têm apenas registos do ano de 2004;
- Três estações apenas têm registos do ano de 2005;
- Três estações têm registos do ano de 2004 e 2005;
- Uma estação tem registos de 2004, 2005 e 2010;
- Uma estação tem de 2005 e 2010;
- Uma estação tem de 2004, 2010 e 2011.

Na perspectiva de investigar o cumprimento legislativo dos valores paramétricos, consultamos as análises efectuadas nas torneiras dos consumidores, a informação disponibilizada na página *online* da Câmara Municipal da Golegã, apenas refere duas

análises efectuadas aos parâmetros pesticidas nos dias 5/5/2009 e a 03/11/2009, com amostras colhidas na Rua José Relvas – Centro de Saúde e no Largo das Divisões. Os pesticidas analisados foram: alacloro, bentazona, diurão, s-metolacoloro, terbutilazina, desetilterbutilazina, triclopir, atrazina, desetilatraxina, 2,4-D, ditiocarbamatos e pesticidas-totais, estando de acordo com a lista de pesticidas a pesquisar em 2009. Todos os parâmetros analisados cumpriram os valores paramétricos do Decreto-Lei nº 306/2007 e estavam de acordo com a informação que consta no relatório de controlo de qualidade da água para consumo humano no ano de 2009 (ERSAR, 2010).

6.5 DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL PREVISTA (PED) DOS PESTICIDAS NA ÁGUA E O SEU POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO

Para estimar a distribuição ambiental dos pesticidas, e em particular a afinidade para o compartimento água, bem como o seu potencial de lixiviação, foram adoptados neste trabalho o modelo de fugacidade de Mackay de nível I (Mackay, 2001), e ainda, os índices de lixiviação GUS (Gustafson, 1989) e de Bacci & Gaggi (Bacci & Gaggi, 1993). Efectuou-se o levantamento dos pesticidas homologados para a cultura de milho e tomate (*Vide* Anexo III), estas culturas foram eleitas, por predominarem na zona em estudo.

6.5.1 Cálculo da Distribuição Ambiental Prevista (PED) na Água através do Modelo de Fugacidade de Mackay

O modelo de fugacidade de análise multicompartimental de Mackay baseia-se na análise de partição de uma substância entre vários compartimentos ambientais e no conceito de fugacidade (f), que representa a tendência de uma substância química escapar de uma fase para outra em condições de equilíbrio. Neste modelo, o universo de cálculo é designado por “unidade mundo”, tratando-se de um universo normalizado com uma superfície de 100 000 km², composto por sete compartimentos ambientais – ar, água, solo, sedimentos, sólidos suspensos, biota aquático e aerossóis. O modelo de fugacidade pode ser aplicado a diferentes níveis de complexidade – Nível I a IV (Silva *et al.*, 2009).

Este modelo requer dados de base diferentes consoante o tipo de substância em questão. Existem quatro tipos diferentes, consoante os valores da sua solubilidade na água e da pressão de vapor. Neste estudo, os pesticidas em análise são do tipo 1 e 2. Para as substâncias do tipo 2, consideradas não voláteis, os dados de base requeridos pelo modelo não são tão directos, e precisam de ser previamente calculados, através de algumas propriedades intrínsecas das substâncias (Quadro 19) (Nunes, 2006).

Quadro 19 - Expressões necessárias ao cálculo dos coeficientes de partição exigidos no cálculo do Nível I do Modelo de fugacidade de Mackay, para as substâncias do tipo 2 (Nunes, 2006).

Coeficientes de partição		
Ar-água (adimensional)	$\frac{\text{Constante de Henry}}{8.314 \times 293.15}$	$R=8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (constante dos gases perfeitos) $T=293.15\text{K}$, ou 20°C
Solo-água (L/Kg)	$K_{oc} \times 0.02$	Quando o valor de K_{oc} não estava disponível, calculou-se com recurso à expressão $0.41 \times K_{ow}$
Sedimento-água (L/Kg)	$K_{oc} \times 0.04$	
Sólidos suspensos- água (L/Kg)	$K_{oc} \times 0.2$	
Peixes-água (L/Kg)	$K_{ow} \times 0.05$	
Aerossóis-água (adimensional)	$\frac{6\,000\,000}{LiqVapPress \times Coef. Partição Ar-água}$	$LiqVapPress = \frac{\text{Pressão de Vapor}}{\exp\left(\frac{6.79 \times 1 - \text{Ponto de Fusão} + 273.15}{293.15}\right)}$

Com base nos valores das propriedades físico-químicas (massa molar, solubilidade em água, pressão de vapor e ponto de fusão) e de partição ambiental (coeficiente octanol-água e constante da lei de Henry) dos pesticidas homologados para as culturas do milho e tomate, seleccionados da base de dados FOOTPRINT (2012) e compilados no Anexo IV, aplicou-se o Nível I do modelo de fugacidade de Mackay, versão 3.00 de 2004, de forma a calcular a distribuição ambiental prevista (PED's) destes compostos nos vários compartimentos ambientais (*Vide* Anexo V).

No quadro seguinte (Quadro 20), classificam-se as substâncias para as quais se realizaram os cálculos de PED, consoante a sua afinidade para o compartimento água, com base nos resultados obtidos pela aplicação do modelo de fugacidade de Mackay: se $PED_{\text{água}} < 20\%$: muito baixa afinidade; se $20\% \leq PED_{\text{água}} < 40\%$: baixa afinidade; se $40\% \leq PED_{\text{água}} < 60\%$: média afinidade; $60\% \leq PED_{\text{água}} < 80\%$: alta afinidade; se $PED_{\text{água}} \geq 80\%$: afinidade muito elevada.

Quadro 20 - Classificação do potencial de distribuição ambiental, para a água, dos pesticidas para os quais se calculou o Modelo de Fugacidade de Mackay.

Afinidade para o compartimento água (%)	Fungicidas	Insecticidas	Herbicidas
Muito Elevada ($PED_{\text{água}} \geq 80\%$)	iprovalicarbe mandipropamida metirame metalaxil-M ciazofamida metalaxil mancozebe enxofre cimoxanil cobre (oxicloreto) propinebe propamocarbe (hidroclorato)	azadiractina imidaclopride ciromazina metomil pimetrozina tiameoxame	rimsulfurão metribuzina cicloxidime bromoxinil nicosulfurão mesotriona 2,4-D bentazona dicamba florasulame foramsulfurão glifosato (sal de amónio) glifosato (sal de isopropilamónio) sulcotriona tembotriona

Quadro 20 (cont.) - Classificação do potencial de distribuição ambiental, para a água, dos pesticidas para os quais se calculou o Modelo de Fugacidade de Mackay.

Afinidade para o compartimento água (%)	Fungicidas	Insecticidas	Herbicidas
Elevada (60% ≤ PED _{água} < 80%)	pirimetanil dimetomorfe captana	acetamiprida hexitiazox	-
Média (40% ≤ PED _{água} < 60%)	azoxistrobina fenehexamida folpete clortalonil	metiocarbe clorantianiliprol	flufenacete s-metolaclo linurão tritossulfurão
Baixa (20% ≤ PED _{água} < 40%)	benalaxil iprodiona	-	terbutilazina

6.5.2 Potencial de Lixiviação através do cálculo dos índices de GUS e Bacci & Gaggi

6.5.2.1 ÍNDICE DE LIXIVIAÇÃO GUS

Para calcular o potencial de contaminação da água subterrânea aos pesticidas seleccionados, procedeu-se ao cálculo do Índice de lixiviação GUS ("Groundwater Ubiquity Score"), desenvolvido por Gustafson em 1989, considerando a persistência e mobilidade dos pesticidas, resultante do seguinte cálculo (Gustafson, 1989):

$$GUS = \log_{10} DT_{50\text{solo}} (4 - \log_{10} K_{oc})$$

Trata-se de um modelo empírico, em que o número 4 é um valor arbitrário e utiliza como dados o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) e o tempo de meia vida no solo ($DT_{50\text{solo}}$), e que permite a classificação das substâncias químicas em função do potencial de contaminação da água subterrânea: se $GUS > 2,8$ – substância lixiviável; se $GUS < 1,8$ – substância não lixiviável; e se $1,8 < GUS < 2,8$ – substância de transição.

Este modelo pode ser aplicado tanto a moléculas polares como apolares e embora tenha sido inicialmente desenvolvido para águas subterrâneas, também se aplica a águas superficiais (Batista, 2003).

No Quadro 21 apresenta-se o potencial de lixiviação das substâncias consideradas, com base nos resultados obtidos pelo cálculo do índice de lixiviação GUS (*Vide Anexo VI*) e respectiva classificação:

Quadro 21 - Potencial de lixiviação, calculado através do Índice de GUS, e respectiva classificação das substâncias consideradas, neste caso de estudo.

Índice de GUS	Fungicidas		Insecticidas		Herbicidas
GUS > 2,8 Pesticida lixiviável	pirimetanil metalaxil metalaxil-M		imidaclopride propargite abamectina tiametoxame clorantraniliprol		dicamba nicosulfurão terbutilazina prosulfurão rimsulfurão mesotriona
1,8 < GUS < 2,8 Pesticida de transição	dimetomorfe iprovalicarbe azoxistrobina iprodiona		ciromazina metomil		bentazona metribuzina flufenacete quizalofop-P-etilo dimetenamida-P 2,4-D s-metolaclo-ro linurão
GUS < 1,8 Pesticida não lixiviável	clortalonil ciprodinil mandipropamida propinebe enxofre folpete difenoconazol ciazofamida benalaxil famoxadona benalaxil-M	cobre (sulfato de cobre tribásico) piraclostrobina metirame fenhexamida captana cobre (hidróxido) cimoxanil mancozebe fludioxonil propamocarbe (hidrocloroeto)	pimetrozina acetamiprida esfenvalerato hexitiazox indoxacarbe spinosade clorpirifos- metilo clorpirifos lufenurão beta-ciflutrina acrinatrina	azadiractina alfa- cipermetrina teflutrina ciflutrina emamectina bifentrina lamba- cialotrina cipermetrina deltametrina	sulcotriona glifosato (sal de isopropilamónio) fluazifop-P-butilo bromoxinil cicloxidime glifosato (sal de amónio) pendimetalina diquato

6.5.2.2 ÍNDICE DE LIXIVIAÇÃO BACCI & GAGGI

Foi adoptado neste estudo um outro índice de lixiviação desenvolvido por Bacci & Gaggi, pode ser aplicado, tanto a substâncias apolares como polares, através da selecção do coeficiente de partição apropriado, respectivamente, entre o carbono orgânico e a água (K_{oc}), e entre a matéria mineral e a água (K_{pm}), este índice é calculado com recurso ao programa informático GWBASIC.

Os dados de entrada relativos às propriedades dos pesticidas necessários ao cálculo do índice são: a massa molecular (em g/mol), a solubilidade na água (em g/m³), a pressão de vapor (Pa), a polaridade da substância (necessária à selecção do coeficiente de partição apropriado K_{oc} ou K_{pm}) e a meia-vida no solo (DT_{50solo}). Este índice permite a classificação das substâncias em: substância lixiviável: se índice $\geq 1E-1$; substância de transição: se $1E-2 \leq$ índice $\leq 9E-2$; e substância não lixiviável: se $1E-4 \leq$ Índice $\leq 9E-3$. (Vide Anexo VI)

No Quadro 22 apresenta-se os potenciais de lixiviação das substâncias consideradas, com base nos resultados e critérios de classificação do índice de Bacci & Gaggi.

Quadro 22 - Potencial de lixiviação, calculado através do Índice de Bacci & Gaggi, e respectiva classificação das substâncias consideradas neste estudo.

Índice de Bacci & Gaggi	Fungicidas	Insecticidas	Herbicidas
$\geq 1E-1$ Pesticida lixiviável	propinebe iprodiona azoxistrobina iprovalicarbe dimetomorfe pirimetanil metalaxil metalaxil-M	metomil ciromazina clorantianiliprol tiametoxame azadiractina abamectina propargite imidaclopride	linurão s-metolaclo quinalofop- P-etilo flufenacete 2,4-D metribuzina bentazona mesotriona rimsulfurão terbutilazina prosulfurão nicosulfurão dicamba
$1E-2 \leq \text{Índice} \leq 9E-2$ Pesticida de transição	piraclostrobina captana benalaxil benalaxil-M ciazofamida cimoxanil folpete enxofre mandipropamida cobre (hidróxido) ciprodinil clortalonil cobre (sulfato de cobre tribásico) difenoconazol	hexitiazox clorpirifos esfenvalerato pimetrozina acetamipride	glifosato (sal de amónio) pendimetalina glifosato (sal de isopropilamónio) sulcotriona ciclodime
$1E-4 \leq \text{Índice} \leq 9E-3$ Pesticida não lixiviável	fenehexamida famoxadona mancozebe fludioxonil propamocarbe (hidroclorato) metirame	indoxacarbe acrinatrina clorpirifos-metilo alfa-cipermetrina emamectina cipermetrina teflutrina lufenurão aflutrina beta-ciflutrina bifentrina lamba- cialotrina	bromoxinil fluaizifop-P-butilo diquato

6.6 SELECÇÃO DOS PESTICIDAS A ANALISAR COM BASE NO SEU POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

Relativamente aos pesticidas para os quais foi possível obter dados das propriedades físico-químicas, necessárias para o cálculo da distribuição ambiental através do modelo de fugacidade de Mackay e dos índices de lixiviação GUS e de Bacci & Gaggi, conclui-se que as referidas substâncias, seguidamente apresentadas, tem afinidade para a água PEDágua $\geq 40\%$ e elevado potencial de lixiviação, com GUS $> 2,8$ e/ou índice de Bacci & Gaggi $\geq 0,1$:

- **Herbicidas:** flufenacete, s-metolaclo, linurão, rimsulfurão, metribuzina, nicosulfurão, mesotriona, 2,4-D, bentazona, dicamba e terbutilazina.
- **Insecticidas:** clorantianiliprol, imidaclopride, ciromazina, tiametoxame, azadiractina e metomil.
- **Fungicidas:** azoxistrobina, propinebe, pirimetanil, dimetomorfe, iprovalicarbe, metalaxil-M, metalaxil e iprodiona.

Assim sendo, deveriam de ser tidos em conta para pesquisa, nas águas para consumo humano, numa área onde predominam as culturas do milho e tomate, os pesticidas acima referidos. No entanto, em 2009, apenas integravam na lista dos pesticidas a pesquisar nas águas subterrâneas, no concelho em estudo, os seguintes herbicidas 2,4-D, bentazona, s-metolaclo e terbutilazina. Considerou-se importante a inclusão do herbicida terbutilazina e

do fungicida iprodiona, apesar do seu valor de $PED_{\text{água}}$, calculado através do Modelo de Mackay ser de 30,5 e 39,3%, respectivamente, apresentam um potencial de lixiviação elevado.

Alguns dos pesticidas que estão na lista elaborada pela DGADR, foram retirados do mercado, mas continua a ser importante monitorizá-los, devido à sua persistência, e por serem consideradas substâncias prioritárias pela Directiva n.º 2008/105/CE.

Na lista dos pesticidas a pesquisar, é feita a divisão entre pesticidas a pesquisa em águas superficiais e subterrâneas, porém, como vimos no capítulo anterior o 2,4-D, alacloro, atrazina, bentazona, diurão, molinato, s-metolaclo-ro e terbutilazina foram registados em estações da rede de qualidade de águas superficiais.

Esta metodologia de selecção dos pesticidas a pesquisar nas águas de consumo contribui para a prevenção do risco, na medida em que:

- São seleccionados os pesticidas mais apropriados para a monitorização;
- Apoia os agricultores na decisão no uso dos pesticidas, podendo optar pelos menos prejudiciais para o Ambiente e Homem.

Como complemento a esta metodologia, aconselha-se a adopção de práticas agrícolas adequadas, nomeadamente o seguimento dos princípios de protecção integrada e de produção integrada, para uma prática efectiva da redução dos riscos de contaminação com pesticidas.

V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente estudo, num total de 258 estações da rede de qualidade de água superficiais, identificaram-se 28 estações (10,85%) com pelo menos um pesticida e/ou metabolito, com concentração acima de 0,1 µg/L, valor máximo permitido de pesticidas individuais, nas águas destinadas ao consumo humano, na torneira do consumidor (Decreto-Lei nº 306/2007), num período compreendido entre 1996 e 2009. Da análise efectuada em 1056 estações de monitorização da rede de qualidade de águas subterrâneas, verificaram-se 24 estações (2,27%) nos anos 2004, 2005, 2010 e 2011, nas mesmas condições.

A distribuição das estações de águas superficiais, com valor de pesticidas superior a 0,1 µg/L, encontram-se distribuídas pelas oito Regiões Hidrográficas de Portugal Continental, havendo um maior número de estações, nestas circunstâncias, nomeadamente na RH1 – Minho e Lima e na RH7 – Guadiana. Quanto às estações de águas subterrâneas, apenas foram detectados valores superiores a 0,1 µg/L em três das Regiões Hidrográficas: RH4 – Vouga, Mondego, Lis e Ribeiras do Oeste, RH5 – Tejo e RH8 – Ribeiras do Algarve.

Observou-se, também, em duas estações subterrâneas, um nível de concentração acima dos 0,5 µg/L, valor paramétrico para os pesticidas totais, em águas destinadas ao consumo humano, na torneira do consumidor.

Nas águas superficiais, foram detectados, no período em análise (1996 a 2009), 17 pesticidas com valores acima de 0,1 µg/L, nomeadamente: 2,4,5-T, 2,4-D, alacloro, atrazina, bentazona, diurão, EPTC, linurão, MCPA, mecoprope, molinato, simazina, s-metolacloro, terbutilazina, diazinão, dimetoato e aldrina. Destes, os pesticidas que se registaram com maior frequência nas estações foram a simazina, atrazina, bentazona e 2,4-D.

Excedendo 0,1 µg/L para cada pesticida, foram, nas águas subterrâneas, detectados 12 pesticidas: dimetoato, metalaxil, alacloro, atrazina, bentazona, diurão, fluazifope, linurão, s-metolacloro, metribuzina, molinato e simazina e 4 metabolitos: 2-hidroxi-atrazina, desetilatraxina, desetilsimazina e desetilterbutilazina. As substâncias que se registaram com maior frequência nas estações foram, o alacloro, atrazina, diurão e o metabolito desetilatraxina.

A simazina (8,510 µg/L), terbutilazina (110,0 µg/L), s-metolacloro (35,07 µg/L) e molinato (110,0 µg/L), apesar de pontuais, apresentaram valores de concentração superior aos valores de referência estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde, o que pode desencadear riscos para a saúde pública. O risco dos pesticidas para o ser humano

depende da exposição a que este está sujeito ao longo da vida, do seu estado de saúde, bem como da toxicidade do pesticida.

Os concelhos que apresentaram maior número de pesticidas, nas amostras das águas superficiais foram Elvas, Santo Tirso, Mértola, Salvaterra de Magos, Peniche e Vila Nova de Gaia, tendo para as águas subterrâneas, sido destacado o concelho da Golegã. Por este mesmo motivo e por ser uma zona representativa da agricultura nacional, sendo, igualmente, um concelho incluído na zona de vulnerabilidade da água subterrânea à contaminação agrícola, identificou-se este local para um caso de estudo, não só com o principal objectivo, de ilustrar uma abordagem para o apoio à monitorização de pesticidas, para cumprimento das exigências legislativas, como também contribuindo para o apoio na decisão no uso e redução do risco de pesticidas, como forma de prevenção para o consumidor e garantindo assim a qualidade das águas, tal como implementada pela DQA.

Propôs-se assim, alguns aspectos a incluir na metodologia para a selecção dos pesticidas a pesquisar, nas águas para consumo humano. Seleccionou-se neste estudo, a cultura do milho e tomate, por serem as culturas de maior incidência na zona da Golegã. Através da avaliação da distribuição ambiental prevista e dos potenciais de lixiviação, para os pesticidas homologados para estas culturas, identificaram-se quais as substâncias, com maior afinidade para o compartimento água, bem como o respectivo potencial de lixiviação.

Na escolha dos pesticidas a pesquisar, anualmente, para além das quantidades de vendas de produtos fitofarmacêuticos, a nível nacional e regional, reforça-se a necessidade de contemplar as características dos ecossistemas agrícolas (principais culturas, práticas culturais, vulnerabilidade à contaminação da água) assim como, avaliar o potencial de contaminação dos pesticidas mais utilizados na área de cultura.

Evidencia-se ainda, a necessidade do uso sustentável de pesticidas, nomeadamente, pela adopção da produção integrada, na perspectiva de uma prática efectiva, na redução e prevenção de riscos, contribuindo para uma preservação dos recursos naturais.

Em suma, este estudo, para além dos resultados obtidos, permitiu ainda esclarecer a existência de algumas limitações, quanto aos resultados oficiais disponíveis sobre contaminação das águas para consumo humano, nomeadamente, a dispersão, coerência e desactualização da informação nas instituições gestoras.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Torna-se evidente que, não basta existir legislação, necessária para garantir a segurança do consumidor e do Ambiente, é essencial mudar consciências e atitudes, incutir formação aos

agricultores e técnicos agrícolas, alertar para a preocupação da contaminação das águas com pesticidas, escolhendo medidas e soluções diferentes daquelas que se praticam, de modo a incrementar no futuro estratégias mais eficientes para se praticar uma agricultura moderna, competitiva e sustentável, sem por em perigo o Homem, o Ambiente, e as gerações futuras.

O uso sustentável de pesticidas, deverá ser também preconizado nos campos de golfe e espaços urbanos, dado que estes podem contribuir para a contaminação das águas, e deverão ser alvo de particular atenção, para prevenção da ocorrência de misturas de diversos pesticidas nas águas.

Na problemática da mistura de pesticidas nas águas, é desejável estabelecer níveis de referência para as várias misturas de substâncias existentes nas águas. Uma metodologia mais eficiente e equitativa para avaliar o impacto da exposição combinada a múltiplas substâncias químicas, tem sido considerada num projecto da OMS/PISQ (Programa Internacional de Segurança Química). Foi já desenvolvido um esquema com o intuito de ajudar os avaliadores de risco, na identificação de prioridades para a gestão deste, aplicado a diversas situações, onde são esperadas exposições a múltiplas substâncias químicas (Meek *et al.*, 2011).

Revela-se importante de futuro obter informação actualizada sobre a quantificação dos pesticidas aplicados por área agrícola, sua caracterização, assim como, um incremento de sistema de apoio à caracterização da vulnerabilidade à contaminação da água, para apoio à selecção de pesticidas.

Considera-se desejável o desenvolvimento, no futuro, de um programa informático a nível nacional, que relacione condicionalismos da área agrícola (ex: problemas fitossanitários, rega, características do solo e hidrológicas), culturas, produtos homologados, quantificação do uso de produtos fitofarmacêuticos, por cultura/região/área, distribuição ambiental prevista, potenciais de lixiviação e toxicidade dos produtos para o Homem/Ambiente, para o apoio à decisão na selecção dos pesticidas a pesquisar nas águas para consumo. Esta ferramenta, serviria ainda, para o apoio à selecção de pesticidas nas áreas agrícolas.

Em suma, propõe-se no seguinte esquema, representativo dos vários aspectos a integrar na metodologia de selecção dos pesticidas a pesquisar (Figura 16), na perspectiva de prevenção do risco.

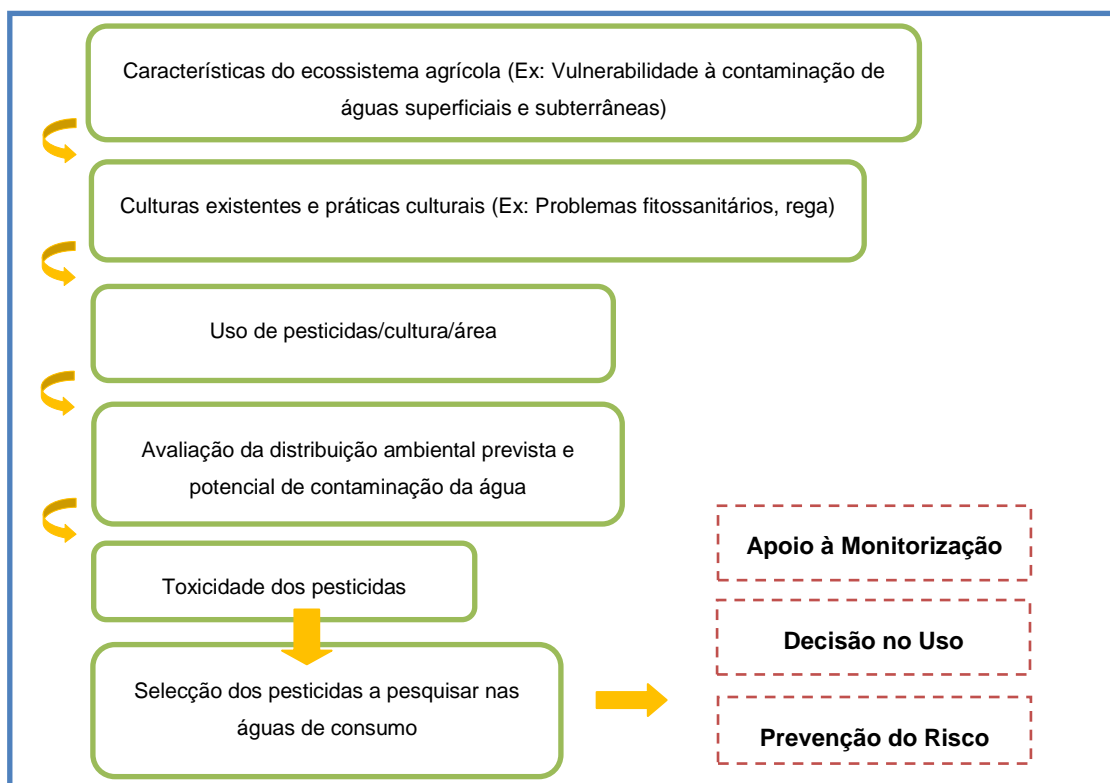


Figura 16 - Esquema representativo de alguns aspectos a incluir na metodologia de selecção dos pesticidas a pesquisar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amaro, P. (2003). *A Protecção Integrada*. Lisboa: ISA Press. 446p.
- Andrade, A. I., & Stigter, T. Y. (2009). Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agriculture Water Management* 96 (12), 1751-1765.
- ANIPLA. (2012). *Associação Nacional da Indústria para a Protecção das Plantas*. Obtido de http://www.anipla.com/anipla_files/docs/imprensa/2012/mercado_agroquimicos.pdf
- Azevedo, D. A.; Lacorte, S.; Viana, P.; Vinhas, T.; Moura, I.; Barceló, D.. (1999). Monitoring of priority organic pollutants in river water from Portugal by GC/MS and HPLC/APCI/MS. *Proc. The 9th Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography, Porto, 10-13 October 1999*: 62.
- Azevedo, D. A.; Lacorte, S.; Vinhas, T.; Viana, P.; Barceló, D.. (2000). Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 879: 13-26.
- Azevedo, D. A.; Lacorte, S.; Viana, P.; Barceló, D.. (2001). Analysis of priority pesticides and phenols in Portuguese river water by liquid chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia*, 53 (3/4): 113-118.
- Bacci, E., & Gaggi, C. (1993). Simple models for ranking pesticide mobility. *IX symposium on pesticide chemistry. Mobility and degradation of xenobiotics*, (pp. 209-219). Piacenza, Italy, 12-13 October.
- Batista, S. (1996). *A utilização de pesticidas na cultura do milho e a qualidade da água subterrânea na Zona Agrária do Baixo Sorraia*. Relatório Final de Curso Eng. Agron.. Lisboa: ISA/UTL. 96p.
- Batista, S. (2003). *Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral*. Diss. Dout., ISA, 464p.
- Batista, S., Cerejeira, M. J., & Viana, P. (2000b). *Exposição de Águas Subterrâneas a Pesticidas e Nitratos (1998-2000)*. Relatório Final do Projecto Protocolo APA (ex-DGA) / ISA, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 93p.
- Batista, S., Cerejeira, M., Silva, E., Viana, P., & Serôdio, L. (2000a). Contaminação de águas subterrâneas no Ribatejo e Oeste e no Centro Litoral com pesticidas e nitratos. *Actas 5º Congresso da água, Culturgest* (pp. 25-29). Lisboa: APRH.

- Batista, S.; Silva, E.; Cerejeira, M. J.; Silva-Fernandes, A. M.. (2001). Exposure of ground water to alachlor, atrazine and metolachlor in maize areas of Ribatejo and Oeste (Portugal). *Toxicol. Environ. Chem.*, 79: 223-232.
- Batista, S.; Silva, E.; Galhardo, S.; Viana, P; Cerejeira, M. J.. (2002). Evaluation of pesticide contamination of ground water in two agricultural areas of Portugal. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 82 (8-9): 601-609.
- Batista, S.; Silva, E.; Cerejeira, M. J.. (2006a). Minimização da contaminação da água subterrânea através do uso sustentável de pesticidas. *Rev. Ciências Agr.*, XXIX: 45-57.
- Batista, S.; Silva, E.; Cerejeira, M. J.. (2006b). Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em diversos ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral (1996-2000). *Rev. Ciências Agr.*, XXIX: 102-116.
- Batista, S.; Silva, E.; Cerejeira, M. J.. (2007). Contaminação difusa e pontual da água subterrânea com pesticidas no Ribatejo e Oeste e na Beira Litoral. *Recursos Hídricos*, 28 (1): 53-68.
- Benilde, M., & Santos Oliveira, J. (2004). *Qualidade da água para consumo humano*. Lisboa: Lidel. 640p.
- Câmara Municipal da Golegã. (3 de Julho de 2012). *Câmara Municipal da Golegã*. Obtido de Câmara Municipal da Golegã: Câmara Municipal da Golegã
- Carson, R. (1962). *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin Company.
- CE. (1998). Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* n.º L 330 de 5/11/1998, 32-54.
- CE. (2000). Directiva 2000/60/CE Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* n.º L 327 de 22/12/2000, 1-72.
- CE. (2006). Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deteriorização. *Jornal Oficial da União Europeia*, n.º L 372 de 27/12/2006, 19-31.
- CE. (2008). Directiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008, relativa a normas de qualidade ambiental do domínio da política da água que altera e revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE. *Jornal Oficial da União Europeia*, n.º L 348 de 24/12/2008, 84-97.

- CE. (2009a). Directiva 2009/128/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Outubro de 2009, que estabelece um quadro de acção a nível comunitário para a utilização sustentável dos pesticidas. *Jornal Oficial da União Europeia* n.º L 309 de 24/11/2009, 71-86.
- CE. (2009b). Regulamento (CE) n.º 1185/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 25 de Novembro, relativo às estatísticas sobre pesticidas. *Jornal Oficial da União Europeia* n.º L 234 de 10/12/2009, 1-22.
- Cerejeira, M. J. (1991). O estudo da distribuição e destino dos pesticidas no ambiente numa abordagem integrada. *Livro de Actas do 1º Encontro Nacional de Protecção Integrada (Volume I)*, (pp. 254-264). Évora.
- Cerejeira, M. J. (1993). *Estudo da distribuição e destino final dos pesticidas no ambiente numa abordagem integrada. Caso da atrazina na zona agrícola da Chamusca*. Diss. de Doutoramento. Lisboa: ISA/UTL. 222p.
- Cerejeira, M. J.; Batista, S.; Moura, M.; Silva-Fernandes, A.. (1997). Metodologias imunoenzimáticas versus cromatografia gasosa no doseamento de atrazina em águas subterrâneas. *Rev. Ciênc. Agr.*, XX (4): 29-36.
- Cerejeira, M.J.; Pereira, T.; Silva-Fernandes, A.. (1998). Use of new microbiotests with *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum* immobilized forms. *Chemosphere*, 37 (14-15): 2949-2955.
- Cerejeira, M. J.; Pereira, T.; Silva-Fernandes, A.; Brito, F.. (1999). Preliminary toxicity evaluation of water from rice fields using cost-effective microbiotests. *Toxicol. Environ. Chem.*, 69: 373-380
- Cerejeira, M. J.; Batista, S.; Viana, P.; Silva-Fernandes, A.. (2000a). Dinâmica de agroquímicos no solo e água subterrânea do Ribatejo. *Rev. Ciênc. Agr.*, XXIII (1): 29-38.
- Cerejeira, M. J.; Silva, E.; Batista, S.; Trancoso, A.; Centeno, M. S.; Silva-Fernandes, A.. (2000b). Simazine, metribuzine and nitrates in ground water of agricultural areas of Portugal. *Toxicol. Environ. Chem.*, 75: 245-253.
- Cerejeira, M. J.; Viana, P.; Batista, S.; Pereira, T.; Silva, E.; Valério, M. J.; Silva, A.; Ferreira, M.; Silva-Fernandes, A. M. (2003). Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, 37: 1055-1063.
- Cerejeira, M.J.; Batista, S.; Silva E.; Pereira, T.; Caetano, L. (2005) Acção 19 do Projecto AGRO-DE&D 103 - Estudos ecotoxicológicos. In: A. Lima (Coord.). *Relatório Final do Projecto AGRO DE&D 103 "Melhoria das Técnicas de produção de arroz com*

redução de impactes ambientais no Baixo Mondego e Vale do Tejo", DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 50p.

Cerejeira, M. J.; Batista, S.; Silva, E.. (2007). Gestão de Pesticidas na Protecção dos Recursos Hídricos. *In Reflexos da Água* (ed. Veiga da Cunha, L.; Serra, A.; Vieira da Costa, J.; Ribeiro, L.; Proença de Oliveira, R.), Livro Comemorativo dos 30 anos da Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, APRH: 128-129 (ISBN 978-972-99991-4-7).

Decreto-Lei n.º 92/2010 de 26 de Julho. (2010). Estabelece os princípios e as regras para simplificar o livre acesso e exercício das actividades de serviços realizadas em território nacional. *Diário da República, Série I, n.º 143 de 26/07/10*, 2825-2842.

Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro. (2010). Estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias e para outros poluentes. *Diário da República, Série I, n.º 187 de 24/09/2010*, 4289-4296.

Decreto-Lei n.º 208/2008 de 28 de Outubro. (2008). Estabelece o regime de protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa à protecção da água subterrânea contra a poluição e deterioração. *Diário da República, 1ª Série, n.º 209 de 28/10/2008*, 7569-7575.

Decreto-Lei n.º 226-A/2007 de 31 de Maio. Estabelece o regime da utilização dos recursos hídricos. *Diário da República, 1ª Série, n.º 105 de 31/05/2007*, 3644-(24)-3644-(48).

Decreto-Lei n.º 236/1998 de 1 de Agosto. (1998). Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em. *Diário da República, 1ª Série, n.º 176 de 1/8/1998*, 3676-3722.

Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto. (2007). Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. *Diário da República, 1ª Série, n.º 164 de 27/08/07*, 5747-5765.

Decreto-Lei n.º 382/99 de 22 de Setembro. (1999). Estabelece normas e os critérios para a delimitação de perímetros de protecção de captações de águas subterrâneas destinadas ao abastecimento público, adiante designados por perímetros de protecção, com finalidade de proteger a qualidade das águas. *Diário da República, Série I, n.º 222 de 22/09/1999*, 6623-6627.

Decreto-Lei n.º 77/2006 de 30 de Março. (2006). Complementa a transposição da Directiva 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, em

- desenvolvimento do regime fixado na Lei 58/2005, de 29 de Dezembro. *Diário da República, Série I, n.º 64 de 30/03/06*, 2331-2354.
- Decreto-Lei n.º 94/98 de 15 de Abril. (1998). Estabelece as regras relativas à homologação, autorização, lançamento ou colocação no mercado, utilização, controlo e fiscalização dos produtos fitofarmacêuticos. *Diário da República, Série I, n.º 88 de 15/04/98*, 1625-1689.
- DGADR. (2008). *Pesticidas a pesquisar em 2009 em águas para consumo humano*. Lisboa: DGADR.
- DGADR. (2009). *Pesticidas a pesquisar em 2010 em águas para consumo humano*. Lisboa: DGADR.
- DGADR. (2010a). *Vendas de Produtos Fitofarmacêuticos em Portugal em 2009*. Lisboa: DGADR.
- DGADR. (2010b). *Pesticidas a pesquisar em águas destinadas ao consumo humano em 2011*. Lisboa: DGADR.
- DGADR. (2011a). *Vendas de Produtos Fitofarmacêuticos em Portugal em 2010*. Lisboa: DGADR.
- DGADR. (2011b). *Pesticidas a pesquisar em águas destinadas ao consumo humano 2012*. Lisboa: DGADR.
- DGADR. (2012). *Direcção-Geral da Agricultura e Desenvolvimento Rural*. Obtido de <http://www.dgadr.pt/>
- DGAV. (2012). *Pesticidas a Pesquisar em Águas Destinadas ao Consumo Humano 2013*. Lisboa: DGAV.
- DGRAH. (1983). *RENQA - Rede Nacional da Qualidade das Águas. I - Bases gerais da sua organização*. DSCP, DGRAH, Lisboa, 27p.
- EEA. (1999). *Groundwater quality and quantity in Europe. (Environmental assessment report, N.3)*. Copenhagen, Denmark: EEA.
- EEA. (2011). *Hazardous substances in Europe's fresh and marine waters. An overview*. Copenhagen: EEA.
- EPA, U. (1990a). *Pesticides In Drinking-Water Wells*. Washington, DC: US EPA.
- EPA, U. (1990b). *Seminar Publication. Risk assessment, management and communication of drinking water contamination. Office of Technology Transfer and REgulatory Support*. US EPA.

- EPA, U. (2012). *Edition of the drinking water standards and health advisories. EPA 822-S-12-001 Office of Water*. Washington, DC: 2012.
- ERSAR. (2010). *Controlo da Qualidade da Água para Consumo Humano 2009*. Lisboa: ERSAR.
- ERSAR. (2011). *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal. Volume 4 - Controlo da qualidade da água para consumo humano*. Lisboa: ERSAR.
- ERSAR. (2012a). *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal (2012). Volume 4 - Controlo da qualidade da água para consumo humano*. Lisboa: ERSAR.
- ERSAR. (6 de Agosto de 2012b). *Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos*. Obtido de www.ersar.pt
- Fava, L.; Orrù, M.; Scardala, S.; Alonzo, E.; Fardella, M.; Strumia, C.; Martinelli, A.; Finocchiaro, S.; Previtera, M.; Franchi, A.; Calà, P.; Dovis, M.; Bartoli, D.; Sartori, G.; Broglia, L.; Funari, E. (2010). Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. *Environmental Issues of Health Concern* v.46 n.3, 309-316.
- FOOTPRINT. (2012). *The PPDB. Pesticide Properties Database*. Obtido de <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>
- Golfiopoulou, S. K., Nikolaou, A. K., Kostopoulou, M. N., Xilourgidis, N. K., Vagi, M. C., & Lekkas, D. T. (2003). Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* 50, 507-516.
- Gonçalves, C., Esteves da Silva, J., & Alpendurada, M. (2007). Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. *Agricultural and Food Chemistry*, 55, 6227-6235.
- Gonçalves, P. (2008). *Contributo para a tomada de decisão no uso sustentável de pesticidas em vinha. Avaliação do Perigo de Pesticidas em Recursos Hídricos do Alentejo Central*. Diss. de Mestrado. Lisboa: ISA/UTL. 87p.
- Guerreiro, P., & Pereira, P. d. (2002). *Poluição e Qualidade da Água*. Lisboa: INAG.
- Gustafson, D. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ Toxicol Chem* 8 (4), 339-357.
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., & Barceló, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research* 42, 3315-3326.

- INAG. (2001a). *Monitorização dos Recursos Hídricos no limiar do séc. XXI*. Lisboa: INAG/DSRH.
- INAG. (2001b). *Plano Nacional da Água (PNA). Introdução, caracterização e diagnóstico da situação actual dos recursos hídricos*. Lisboa: INAG.
- INAG. (16 de Agosto de 2012). *InterSIG*. Obtido de www.intersig-web.inag.pt/
- INE. (2001). *Recenseamento Geral da Agricultura 1999. Ribatejo e Oeste*. Lisboa: INE.
- INE. (2009). *Indicadores Agro-Ambientais 1989-2007*. Lisboa: INE.
- INE. (2010). *Anuário Estatístico da Região do Alentejo 2010*. Lisboa: INE.
- INE. (2011a). *Estatísticas do Ambiente 2010*. Lisboa: INE.
- INE. (2011b). *Recenseamento Agrícola 2009 - Análise dos principais resultados*. Lisboa: INE.
- INE. (2012a). *Estatísticas Agrícolas 2011*. Lisboa: INE.
- INE. (10 de Outubro de 2012b). *Instituto Nacional de Estatística*. Obtido de www.ine.pt.
- Infantino, A.; Pereira, T.; Ferrari, C.; Cerejeira, M. J.; Di Guardo, A.. (2008). Calibration and validation of a dynamic water model in agricultural scenarios. *Chemosphere* 70 (7): 1298-1308.
- INSAAR. (2011). *Relatório do Estado do Abastecimento de Água e do Tratamento de Águas Residuais. Sistemas Públicos Urbanos INSAAR 2010 (dados 2009)*. Lisboa: INAG/INSAAR.
- Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro. (2005). Aprova a Lei da Água, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva nº 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, e estabelecendo as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas. *Diário da República, Série I, nº 249 de 29/12/05*, 7280-7310.
- Lobo Ferreira, J., Oliveira, M. M., Leitão, T. E., Soromenho, J. R., & Barbosa, A. E. (2009). *Protecção das origens superficiais e subterrâneas nos sistemas de abastecimento de água*. Lisboa: IRAR/LNEC. 198p.
- Mackay, D. (2001). *Multimedia environmental models: the fugacity approach-second edition*. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Meek, M., Boobis, A. R., Crofton, K. M., Heinemeyer, G., Van Raaij, M., & Vickers, C. (2011). Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals: A WHO/IPCS framework. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 60, S1-S14.
- Mendes, M. P., Ribeiro, L., Paralta, E., Batista, S., Silva, E., Cerejeira, M. J., & Leão de Sousa, P. (2006). Vulnerabilidade, monitorização e risco de contaminação na zona

- vulnerável do Tejo. *Actas do VIII Congresso Nacional da Água, 13-17 Março 2006*. Figueira da Foz: APRH.
- Moura, M. (1996). *Níveis de atrazina na água subterrânea numa zona agrícola do Ribatejo*. Relatório Fim de Curso Eng. Agron.. Lisboa, ISA, UTL, 92p.
- Nauta, T.; Costa, J.; Costa J.P.; Vinhas, T.; Andrade, I.; Cristovão, E.; Brito, F.; Serôdio, L.. (1993). *Environmental data collection: Guadiana river, Portugal*. COVEPLAM, MedSPA, UNINOVA. DGQA, Lisboa, 52p.
- Neto, M., & Sarcinelli, P. (2009). Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. *Eng Sanit Ambient*, v.14, n.1, 69-78.
- Nunes, V. (2006). *Avaliação da Exposição de Águas Subterrâneas a Pesticidas na Zona Vulnerável do Tejo*. Lisboa: ISA/UTL.
- OMS. (2004). *IPCS risk assessment terminology. Harmonization Project Document nº1*. Geneva, Switzerland: WHO.
- OMS. (2011). *Guidelines for drinking-water quality, fourth edition*. Geneva, Switzerland: WHO.
- Palma, P.; Kuster, M.; Alvarenga, P.; Palma, V.L.; Fernandes, R.M.; Soares, A.M.V.M.; Lópes de Alda, M.J.; Barceló, D.; Barbosa, I.R. (2009). Risk assessment of representative and priority pesticides, in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environment International* 35, 545-551.
- Paralta, E.; Oliveira, M. M., Batista, S.; Francés, A.; Ribeiro, L. F.; Cerejeira, M. J.. (2001). Aplicação de SIG na avaliação da vulnerabilidade aquífera e cartográfica da contaminação agrícola por pesticidas e nitratos na Região do Ribatejo. *Actas Seminário "A hidroinformática em Portugal"*, LNEC, Lisboa, 15-16 Novembro 2001, 16p (CD Rom).
- Pereira, A. (2008). *Contribution to environmental risk management of pesticides in agricultural areas of North Vulnerable Area of the Tejo*. Lisboa: ISA/UTL.
- Pereira, T.. (1997). *"Toxkits na avaliação da toxicidade aguda de águas de arrozais tratados com pesticidas numa reserva natural"*. Rel. Final Eng. Agron., ISA, UTL, Lisboa, 99p.
- Pereira, T. (2003). *Impacte da utilização de pesticidas em ecossistemas orizícolas sobre a qualidade de águas superficiais*. Diss. Dout., ISA, UTL, Lisboa, 394p.

- Pereira, T.; Brito, F.; Viana, P.; Cerejeira, M. J.. (2000a). *Exposição e efeitos de pesticidas em águas superficiais ecossistemas agrícolas (1998-2000)*. Relatório final do Projecto DGA/ISA, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 175p.
- Pereira, T.; Cerejeira, M. J.; Brito, F.; Morbey, M. A.. (2000b). Laboratory studies with microbiotests to evaluate the acute toxicity to aquatic biota of herbicides used in Portuguese paddy fields. *In New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring* (ed. Persoone, G.; Janssen, C., De Coen, W.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, Chapter 9, 495-500.
- Pereira, T.; Cerejeira, M. J.; Espírito-Santo, J.. (2000c). Use of microbiotests to compare the toxicity of water samples fortified with active ingredients and formulated pesticides. *Environ. Toxicol.*, 15 (5): 401-405.
- Pereira, T.; Cerejeira, M. J.; Viana, P.; Serôdio, L.. (2007). Pesticidas aplicados na cultura do arroz do Baixo Sado e sua influência na qualidade da água do rio Sado. *Recursos Hídricos*, 28 (1): 69-77
- Pires, C.; Cristovão, E.; Brito, F.; Rocha, F.; Noronha, G.; Andrade, I.; Moura, I.; Matos, J.; Costa, J.; Costa, J. P.; Serôdio, L.; Viana, P.; Rocha, R.; Vinhas, T.. (1993). *Qualidade da água no Guadiana. Situação em 1993*. COVEPLAM, MedSPA, UNINOVA, DGQA, Lisboa, 62p.
- Portaria n.º 702/2009 de 6 de Julho. (2009). Estabelece os termos da delimitação dos perímetros de protecção das captações destinadas ao abastecimento público de água para consumo, bem como os respectivos condicionamentos. *Diário da República, Série I, n.º 128 de 06/07/09*, 4318.
- Portaria n.º 1115/2009 de 29 de Setembro. (2009). Aprova o regulamento de avaliação e monitorização do estado quantitativo das massas de água subterrâneas. *Diário da República, Série I, n.º 189 de 29/09/09*, 6997-6999.
- Silva, E. (1998). *Simazina e Metribuzina em águas subterrâneas de áreas agrícolas do Ribatejo e Oeste*. Relatório Trabalho Fim de Curso Eng. Agron.. Lisboa: ISA/UTL. 74p.
- Silva, E., & Cerejeira, M. J. (2010). Pesticidas em águas subterrâneas e de superfície nas bacias do rio Tejo e Ribeiras do Oeste. *Aquíferos das Bacias Hidrográficas do Rio Tejo e das Ribeiras do Oeste* (pp. 88-93). Lisboa: ARH do Tejo, I.P.
- Silva, E., Caetano, L., Batista, S., & Cerejeira, M. (2009). Pesticidas em águas subterrâneas e superficiais no Norte da Zona Vulnerável do Tejo. In P. L. Sousa, M. J. Cerejeira, L.

- F. Ribeiro, & R. F. Marçal, *Nitratos e pesticidas no Norte da Zona Vulnerável do Tejo. Caracterização, diagnóstico e medidas de adaptação*. ISAPress.
- Silva, E.; Batista, S.; Viana, P.; Antunes, P.; Serôdio, L.; Cardoso, A. T.; Cerejeira, M. J.. (2006). Pesticides and nitrates in groundwater from oriziculture areas of the "Baixo Sado" (Portugal). *Int J. Environ. Anal. Chem.*, 86 (13): 955-972.
- Silva, E., Mendes, M., Ribeiro, L., & Cerejeira, M. J. (2012). Exposure assessment of pesticides in a shallow groundwater of the Tagus vulnerable zone (Portugal): a multivariate statistical approach (JCA). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19 (7), 2667-2680.
- Silvia, E., Batista, S., Caetano, L., Cerejeira, M. J., Chaves, M., & Jacobsen, S. (2011). Integrated approach for the quality assessment of freshwater resources in a vineyard area (South Portugal). *Environ Monit Assess*, 173 (1-4), 331-341.
- Silva-Fernandes, A. M.; Cerejeira, M. J.; Curto, M. J. M.; Centeno, M. S. L.. (1999) *Avaliação do efeito poluente dos agroquímicos em águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste*. Relatório Final do Projecto PAMAF-IED nº 4024, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 123p.
- Silva-Fernandes, A. M.; Cerejeira, M. J.; Pereira, T.; Batista, S.; Silva, E.; Caetano, L. *et al.* (2005). *Relatório Final do Projecto AGRO-DE&D 24 "Uso de Pesticidas em arrozais numa perspectiva de agricultura sustentada"*, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 333p.
- SNIRH. (2012). *SNIRH*. Obtido de Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos: www.snirh.pt
- Tomlin, C. D. (2006). *The pesticide manual, 14th ed.* Hampshire: BCPC. 1349p.
- Viana, P.; Matos, J.. (1991). Determinação de micropoluentes orgânicos no meio ambiente aquático. *Actas Encontro Técnico Água e Saúde, Escola Nacional de Saúde Pública, Lisboa, 5-7 Fevereiro 1991*, 16p.
- Viana, P.; Matos, J.. (1992). Determinação de micropoluentes orgânicos no meio ambiente aquático. *Actas III Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, 5-7 Fevereiro 1991*, 11p.
- Vinhas, T.; Viana, P.; Moura, I.; Cavaco, C.. (2002). Monitorização de substâncias perigosas no meio aquático. *Actas 6º Congresso da Água, Centro de Congressos da Alfândega, Porto, 18-22 Março 2002*, 21p.

ANEXOS

ANEXO I – PESTICIDAS DETECTADOS NAS ESTAÇÕES DA REDE DE QUALIDADE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

Insecticidas detectados em estações de qualidade da água superficiais para captação										
Substância Activa	Cultura	Região Hidrográfica	Rio	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1µg/L	<0,1µg/L		
diazinão		RH4	Rio de São Domingos	Peniche	18B/01	04/04/2006 a 07/11/2006	1/3	2/3	0,220	<0,005
dimetoato	Cerejeiras, Trigo, Oliveiras	RH4			18B/01	04/04/2006 a 02/11/2010	1/5	4/5	0,930	<0,002
aldrina		RH4	Rio da Areia	Alcobaça	16D/02	13/10/1998 a 04/01/2000	2/4	2/4	1,000	1,000
		RH5	Rio Zêzere	Abrantes	16H/03 S	11/12/1990 a 18/03/2011	2/39	37/39	3,000	<0,001

Herbicidas detectados em estações de qualidade da água superficiais para captação										
Substância Activa	Cultura	Região Hidrográfi ca	Rio	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1µg/L	<0,1µg/L		
2,4,5-T		RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	3/14	11/14	0,470	<0,100
2,4-D	Centeio, Trigo, prados	RH2	Rio Ave		05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	4/12	8/12	0,980	<0,100
		RH3	Rio Douro	Vila Nova de Gaia	07G/04	27/04/1999 a 17/11/2009	2/36	34/36	1,420	<0,010
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	29/04/1999 a 12/01/2004	2/27	25/27	0,190	<0,010
			Rio Zêzere	Abrantes	16H/03 S	29/04/1999 a 24/05/2000	1/14	13/14	0,130	<0,100
			Ribeira de Nisa	Castelo de Vide	17L/02	27/04/1999 a 20/09/2010	1/32	31/32	0,280	<0,010
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	24/05/1999 a 03/12/2003	5/30	25/30	0,900	<0,001
			Rio Guadiana	Moura	25N/02	27/04/1999 a 20/05/2000	2/14	12/14	0,200	<0,100
			Rio Guadiana	Mértola	27L/01	27/04/1999 a 20/05/2000	2/14	12/14	0,140	<0,100
alachloro	Batateira, feijoeiro, milho e soja	RH1	Rio Minho	Melgaço	01H/01	26/04/1999 a 29/05/2000	1/14	13/14	0,160	<0,100
		RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	1/12	11/12	0,310	<0,100
		RH3	Rio Douro	Vila Nova de Gaia	07G/04	27/04/1999 a 13/03/2007	1/32	31/32	0,880	<0,003
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	29/04/1999 a 07/11/2006	1/37	36/37	2,170	<0,003
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	27/04/1999 a 03/12/2003	8/31	23/31	2,830	<0,003
				Mértola	27L/01	27/04/1999 a 14/10/2008	1/26	25/26	0,151	<0,014
		RH8	Ribeiro de Odeáxere	Lagos	30E/03F (Fundo)	22/06/1999 a 05/02/2002	1/7	6/7	0,117	<0,002
atrazina	Milho	RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	1/13	12/13	0,866	<0,100
		RH3	Rio Douro	Miranda do Douro	05T/02S (Superfície)	27/04/1999 a 14/03/2007	5/38	33/38	0,160	<0,004
		RH4	Rio de São Domingos	Peniche	18B/01	02/05/2000 a 05/02/2002	1/4	3/4	0,176	<0,025
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	29/04/199 a 07/11/2006	2/37	35/37	0,118	<0,004

Herbicidas detectados em estações de qualidade da água superficiais para captação (cont.)										
Substância Activa	Cultura	Região Hidrográfica	Rio	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1µg/L	<0,1µg/L		
atrazina (cont.)	Milho		Ribeira de Nisa	Castelo de Vide	17L/02	07/11/1991 a 01/04/2011	1/54	53/54	0,252	<0,004
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	27/04/1999 a 03/12/2003	10/30	20/30	3,297	<0,004
				Mértola	27L/01	27/04/1999 a 14/10/2008	9/26	17/26	0,867	<0,005
bentazona	Arroz, Milho e Ervilheira	RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	3/14	11/14	0,150	<0,094
		RH3	Rio Douro	Torre de Moncorvo	07O/02 S (Superfície)	27/04/1999 a 20/01/2004	2/31	29/31	1,740	<0,004
				Vila Nova de Gaia	07G/04	27/04/1999 a 17/11/2009	2/41	39/41	1,740	<0,004
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	29/04/1999 a 07/11/2006	1/30	29/30	1,740	<0,004
			Rio Zêzere	Abrantes	16H/03 S (Superfície)	29/04/1999 a 18/03/2011	2/39	37/39	1,740	<0,001
			Ribeira de Nisa	Castelo de Vide	17L/02	27/04/1999 a 22/04/2010	3/34	31/34	1,740	<0,004
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	24/05/1999 a 03/12/2003	5/30	25/30	0,990	<0,004
				Mértola	27L/01	27/04/1999 a 14/10/2008	1/14	13/14	0,270	<0,094
			Rio Ardila	Moura	25N/02	27/04/1999 a 20/05/2000	1/14	13/14	0,190	<0,094
diurão	Citrinos, Espargosm Macieira, Oliveira, Pereira, Videira	RH4	Rio de São Domingos	Peniche	18B/01	04/04/2006 a 07/11/2006	1/3	2/3	0,226	0,086
EPTC	batateira	RH2	Rio Vizela	Fafe	05H/04	12/03/2007 a 19/01/2009	1/8	7/8	4,260	<0,001
			Rio Cávado	Barcelos	04F/05	20/03/2007 a 13/01/2009	1/7	6/7	0,840	<0,010
		RH4	Rio Caima	Vale de Cambra	08G/03	21/03/2007 a 21/01/2009	1/8	7/8	1,600	<0,010
linurão	Batateira, Videira, Cebola, Cenoura, Ervilheira, faveira, gladiolos, jacintos, tulipas, Milho, Sorgo	RH1	Rio Minho	Valença	01F/02	06/03/2007 a 02/11/200	1/8	7/8	6,360	<0,025
			Rio Labruja	Ponte de Lima	03F/05	02/04/2007 a 15/12/2009	1/10	9/10	3,550	<0,025
		RH4	Rio de São Domingos	Peniche	18B/01	04/04/2006 a 07/11/2006	1/3	2/3	0,290	<0,012
MCPA	Arroz, Centeio, cevada, linho, Trigo	RH1	Rio Minho	Melgaço	01H/01	26/04/1999 a 29/05/2000	1/13	12/13	0,220	<0,166
		RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	4/13	9/13	1,770	<0,166
		RH3	Rio Douro	Vila Nova de Gaia	07G/04	27/04/1999 a 21/01/2004	1/31	30/31	0,200	<0,006
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	29/04/1999 a 02/11/2010	1/31	30/31	0,630	<0,006
			Rio Zêzere	Abrantes	16H/03 S (Superfície)	29/04/1999 a 24/05/2000	1/14	13/14	0,650	<0,166
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	24/05/1999 a 03/12/2003	1/30	29/30	0,390	<0,006
				Mértola	27L/01	27/04/1999 a 20/05/2000	1/14	13/14	0,320	<0,166
			Rio Ardila	Moura	25N/02	27/04/1999 a 20/05/2000	1/14	13/14	0,460	<0,166

Herbicidas detectados em estações de qualidade da água superficiais para captação (cont.)										
Substância Activa	Cultura	Região Hidrográfica	Rio	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1µg/L	<0,1µg/L		
mecoprop		RH1	Rio Minho	Melgaço	01H/01	26/04/1999 a 28/04/2000	1/12	11/12	0,620	<0,017
		RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	24/04/1999 a 29/05/2000	1/12	11/12	0,120	<0,017
molinato	Arroz	RH3	Rio Douro	Vila Nova de Gaia	07G/04	27/04/1999 a 21/01/2004	2/31	29/31	0,230	<0,010
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	27/04/1999 a 03/12/2003	2/31	29/31	0,320	<0,010
simazina	Milho	RH1	Rio Minho	Melgaço	01H/01	26/04/1999 a 29/05/2000	1/14	13/14	0,393	<0,080
		RH3	Rio Douro	Torre de Moncorvo	07O/02S	27/04/1999 a 09/11/2004	2/35	33/35	0,120	<0,003
				Vila Nova de Gaia	07G/04	27/04/1999 a 21/01/2001	2/31	29/31	0,194	<0,003
		RH4	Rio de São Domingos	Peniche	18B/01	02/05/2000 a 07/11/2006	5/6	1/6	0,858	<0,040
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	29/04/1999	6/34	28/34	0,429	<0,003
		RH6	Rio Sado	Ourique	27H/03	18/01/2005 a 09/09/2005	1/12	11/12	0,100	<0,005
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	27/04/1999 a 03/12/2003	20/31	11/31	8,510	<0,003
				Mértola	27L/01	27/04/1999 a 14/10/2008	13/26	13/26	0,568	<0,005
			Rio Ardila	Moura	25N/02	27/04/1999 a 23/09/2008	4/25	21/25	0,929	<0,005
		RH8	Rio Arade	Silves	30G/10 S (Superfície)	23/06/1999 a 09/10/2006	1/17	16/17	0,100	<0,005
s-metolaclo	Milho, Beterraba sacarina, Chicória	RH1	Rio da Gadanha	Monção	01F/03	6/03/2009 a 02/11/2009	1/13	12/13	0,250	<0,009
		RH2	Rio Ave	Santo Tirso	05G/03	26/04/1999 a 29/05/2000	1/12	11/12	0,116	<0,060
		RH5	Rio Tejo	Salvaterra de Magos	19E/02	24/04/1999 a 12/01/2004	1/34	33/34	0,160	<0,008
		RH6	Ribeira de Odivelas	Cuba	24J/02	11/01/2005 a 02/09/2008	1/12	11/12	0,170	<0,008
			Ribeira do Roxo	Aljustrel	26I/02 S (Superfície)	11/01/2005 a 02/09/2008	1/10	9/10	0,170	0,170
		RH7	Rio Guadiana	Elvas	21O/01	27/04/1999 a 03/12/2003	8/31	23/31	0,704	<0,008
				Mértola	27L/01	27/04/1999 a 14/10/2008	2/27	25/27	0,664	<0,008
		RH8	Rio Arade	Silves	30G/10M (Meio)	23/06/1999 a 06/02/2002	1/7	6/7	0,106	<0,007
terbutilazina	Citros, Macieira, Pereira, Milho, Oliveira, Videira	RH1	Rio Mouro	Monção	01G/04	06/03/2007 a 02/11/2009	1/13	12/13	0,2	<0,025
		RH4	Rio de São Domingos	Peniche	18B/01	04/04/2006 a 07/11/2006	1/3	2/3	0,2	<0,010
		RH7	Ribeira do Vale do Vasco	Redondo	22L/01 S (Superfície)	09/02/2005 a 23/09/2008	4/11	7/11	0,410	<0,017
			Rio Guadiana	Mértola	27L/01	25/01/2005 a 14/10/2008	2/13	11/13	110,00	<0,017
				Elvas	21O/01	27/04/2001 a 03/12/2003	1/17	16/17	0,460	<0,010
			Ribeira da Mútega	Barrancos	25P/01	01/03/2005 a 23/09/2008	1/11	10/11	0,1	<0,017

ANEXO II – PESTICIDAS E METABOLITOS DETECTADOS NA REDE DE QUALIDADE DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

INSETICIDAS DETECTADOS EM ESTAÇÕES DE QUALIDADE DA SUBTERRÂNEA										
Substância Activa	Cultura	Região Hidrográfica	Rio	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1µg/L	<0,1µg/L		
dimetoato	Cerejeiras, Trigo, Oliveiras	Paço	Ribeiras do Oeste	Lourinhã	349/58 Furo JFF22	15/07/2010 a 28/02/2011	1/2	1/2	3,120	<0,050
		Torres Vedras		Torres Vedras	374/129 Poço	24/02/2011	1/1	0	0,474	-
FUNGICIDAS DETECTADOS EM ESTAÇÕES DE QUALIDADE DA SUBTERRÂNEA										
Substância Activa	Cultura	Região Hidrográfica	Rio	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1µg/L	<0,1µg/L		
metalaxil	Vinha Meloeiro	Mação Antigo Indiferenciado	Tejo	Sardoal	321/46 Mina	28/07/2010	1/1	0	0,161	-
	Tomateiro Pepino	Caldas da Rainha – Nazaré	Ribeiras do Oeste	Caldas da Rainha	326/232 Furo	18/04/2005	1/1	0	2,300	-
	Tabaco Batateira Couve	Bacia do Tejo-Sado Indiferenciado	Tejo	Mora	394/AG85 Furo	30/06/2010 a 07/04/2011	1/2	1/2	0,281	<0,050
HERBICIDAS DETECTADOS EM ESTAÇÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA										
Substância Activa	Culturas	Unidade hidrogeológica	Bacia	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máx.	Mín.
							>0,1 µg/L	<0,1 µg/L		
alachloro	Batateira, feijoeiro, milho e soja	Penela Tomar	Tejo	Ferreira do Zêzere	299/72 Furo	10/05/2005 a 24/03/2011	1/3	2/3	0,140	<0,050
		Paço	Ribeiras do Oeste	Lourinhã	349/58 Furo JFF22	13/09/2004 a 28/02/2011	1/4	3/4	6,420	<0,005
		Caldas da Rainha - Nazaré		Caldas da Rainha	316/164 Furo	18/04/2005 a 05/04/2011	1/3	2/3	0,263	<0,005
				Caldas da Rainha	326/232 Furo	18/04/2005	1/1	0	0,440	-
				Bombarral	338/182 Poço	19/04/2005 a 02/07/2010	1/2	1/2	1,710	<0,005
		Torres Vedras		Torres Vedras	374/129 Poço	20/04/2005 a 24/02/2010	2/2	0	1,110	0,163
atrazina	Milho	Orla Ocidental indiferenciado	Ribeiras do Oeste	Sintra	415/7 Poço	29/09/2004 a 19/07/2010	1/3	2/3	11,400	<0,005
		Aluviões do Tejo	Tejo	Golegã	330/233 Furo	21/10/2004 a 28/10/2009	1/2	1/2	0,170	<0,005
					330/235 Furo	21/10/2004 a 24/06/2010	1/3	2/3	0,540	<0,005
					341/17 Furo	06/04/2005 a 24/06/2010	1/2	1/2	0,136	<0,005
					341/253 Furo	18/10/2004	1/1	0	1,000	-
				Benavente	404/69 Poço	06/10/2004 a 06/04/2005	1/2	1/2	0,101	<0,005
bentazona	Arroz, Milho e Ervilheira	Aluviões do Tejo	Tejo	Golegã	341/253 Furo	18/10/2004	1/1	0	2,260	-
					330/233 Furo	21/10/2004 a 28/10/2009	1/3	2/3	29,100	<0,021

diurão	Citrinos Espargos Macieira Oliveira Pereira Videira	Torres Vedras	Ribeiras do Oeste	Sintra	430/232 Furo	29/09/2004 a 15/03/2011	1/4	3/4	0,156	<0,050
		Aluviões do Tejo	Tejo	Golegã	330/233 Furo	21/10/2004 a 1/04/2005	1/2	1/2	0,766	<0,011
		Querença Silves	Ribeiras do Algarve	Silves	595/301 Furo	23/06/2004 a 16/03/2005	1/3	2/3	50,00	<0,011
					595/1040 Furo	16/03/2005 a 14/12/2005	1/4	3/4	0,140	<0,060
					595/305 Furo	23/06/2004 a 14/12/2005	1/6	5/6	0,220	<0,011
					595/1052 Furo	16/03/2005 a 14/12/2005	1/4	3/4	0,140	<0,060
fluazifope	Várias	Maciço Antigo Indiferenciado	Tejo	Sardoal	321/46 Mina	28/07/2010	1/1	0	0,265	-
linurão	Batateira, Videira, Cebola, Cenoura, Ervilheira, faveira, gladiolos, jacintos, tulipas, Milho, Sorgo	Bacia Tejo-Sado/Margem Esquerda	Tejo	Palmela	433/AG76 Poço	25/06/2010	1/1	0	0,539	-
s-metolacoloro	Milho Beterraba sacarina Chicória	Aluviões do Tejo	Tejo	Golegã	330/233 Furo	21/10/2004 a 28/10/2009	2/2	0	35,070	3,600
					329/6 Furo	12/04/2005	1/1	0	2,220	-
metribuzina	Batata, cenoura, tomateiro	Paço	Ribeiras do Oeste	Peniche	337/108 Poço	19/04/2005 a 28/02/2011	1/3	2/3	0,236	<0,010
molinato	Arroz	Alpedriz	Ribeiras do Oeste	Alcobaça	307/121 Furo	29/09/2004 a 04/04/2011	1/4	3/4	0,240	<0,011
		Torres Vedras		Sintra	430/232 Furo	29/09/2004 a 15/03/2011	1/4	3/4	110,000	<0,011
		Orla Ocidental Indiferenciado		Alcobaça	317/254 Furo	29/09/2004 a 04/04/2011	1/4	3/4	0,955	<0,011
simazina	Milho Alface	Aluviões do Tejo	Tejo	Benavente	404/69 Poço	06/10/2004 a 06/04/2005	1/2	1/2	0,112	<0,005
Metabolitos detectados em estações de qualidade da água subterrânea										
Substância Activa	Unidade hidrogeológica	Bacia	Concelho	Estação (código)	Período de monitorização	Frequência de detecção		Máximo	Mínimo	
						>0,1 µg/L	<0,1 µg/L			
2-hidroxi-atrazina	Bacia Tejo-Sado/Margem Esquerda	Tejo	Palmela	433/AG76 Poço	25/06/2010	1/1	0	0,308	-	
desetilatrazina	Orla ocidental indiferenciado	Ribeiras do Oeste	Sintra	415/7 Poço	29/09/2004 a 19/07/2010	1/3	2/3	0,412	<0,010	
	Aluviões do Tejo	Tejo	Golegã	330/233 Furo	21/10/2004 a 12/04/2005	1/2	1/2	0,440	0,078	
				330/235 Furo	21/10/2004 a 24/06/2010	1/3	2/3	0,131	<0,010	
				341/17 Furo	06/04/2005 a 24/06/2010	1/2	1/2	0,304	<0,010	
				341/253 Furo	18/10/2004	1/1	0	0,324	0	
desetilsimazina	Aluviões do Tejo	Tejo		330/233 Furo	21/10/2004 a 12/04/2005	1/2	1/2	0,500	<0,030	
	Alpedriz	Ribeiras do Oeste	Alcobaça	307/121 Furo	09/07/2010 a 04/04/2011	1/2	1/2	0,111	<0,050	
desetilterbutilazina	Paço	Ribeiras do Oeste	Peniche	337/108 Poço	19/04/2005 a 28/02/2011	1/3	2/3	0,404	<0,010	

ANEXO III - PESTICIDAS HOMOLOGADOS PARA A CULTURA DO TOMATE E MILHO (DGADR, 2012)

CULTURA DO TOMATE	
INSECTICIDAS/FUNGICIDAS	
DOENÇA/PRAGA	SUBSTÂNCIA ACTIVA
ALTERNARIOSE	azoxistrobina; azoxistrobina+difenoconazol; captana; clortalonil; difenoconazol; dimetomorfe+piraclostrobina; folpete; mancozebe; metirame.
ANTRACNOSE	folpete
BACTERIOSE (<i>Pseudomonas</i> sp.)	cobre(hidróxido); cobre(oxicloreto)
CLADOSPORIOSE	azoxistrobina+difenoconazol; captana; folpete; mancozebe
MÍLDIO	azoxistrobina; benalaxil+mancozebe; benalaxil-M+mancozebe; captana; ciazofamida; cimoxanil+cobre(oxicloreto); cimoxanil+cobre(sulfato de cobre e cálcio); cimoxanil+famoxadona; cimoxanil+folpete; cimoxanil+folpete+mancozebe; cimoxanil+mancozebe; cimoxanil+oxicloreto de cobre; cimoxanil+oxicloreto de cobre+propinebe; cimoxanil+propinebe; clortalonil; cobre(hidróxido); cobre(oxicloreto)+iprovalicarbe; cobre (sulfato); cobre (sulfato de cobre e cálcio - mistura bordalesa); cobre (sulfato de cobre tribásico); dimetomorfe+mancozebe; dimetomorfe+piraclostrobina; folpete; folpete+iprovalicarbe; mancozebe; mancozebe+metalaxil; mancozebe+metalaxil-M; mandipropamida; metirame; propinebe
MURCHIDÃO DAS PLÂNTULAS	propamocarbe (hidrocloro)
OÍDIO	azoxistrobina; azoxistrobina+difenoconazol; enxofre
PODRIDÃO CINZENTA	ciprodinil+fludioxonil; fenehexamida; iprodiona; pirimetanil
SEPTORIOSE	captana; mancozebe
ALFINETES	tiametoxame
ÁCAROS	bifentrina; enxofre; hexitiazox
ÁCAROS TETRANIQUÍDEOS	acrinatrina
ÁCAROS TETRANIQUÍDEOS E ERIOFÍDEOS	propargite
AFÍDEOS	acetamiprida; alfa-cipermetrina; ciflutrina+imidaclopride; esfenvalerato; imidaclopride; pimetozina; tiametoxame
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> <i>S. minor</i>	<i>Coniothyrium minitans</i>
LAGARTAS	alfa-cipermetrina; <i>Bacillus thuringiensis</i> ; beta-ciflutrina; ciflutrina; ciflutrina+imidaclopride; cipermetrina; clorantiraniliprol; clorpirifos; clorpirifos-metilo+deltametrina; deltametrina; indoxacarbe; lambda-cialotrina; lufenurão; metomil; spinosade; emamectina
LAGARTA MINEIRA DO TOMATEIRO (<i>Tuta absoluta</i>)	clorantiraniliprol; emamectina; indoxacarbe; metomil.
LARVAS MINEIRAS	abamectina; azadiractina; ciromazina; metomil; tiametoxame
MOSCA BRANCA	acetamiprida; alfa-cipermetrina; azadiractina; cipermetrina; deltametrina; imidaclopride; lambda-cialotrina; metomil; pimetozina; tiametoxame.
NOCTUAS	alfa-cipermetrina; azadiractina; ciflutrina; indoxacarbe; lambda-cialotrina
SCUTIGERELA	clorpirifos
TRIPES	acrinatrina

INSETICIDAS/FUNGICIDAS (cont.)	
DOENÇA/PRAGA	SUBSTÂNCIA ATIVA
TRIPES DA CALIFÓRNIA (<i>Frankliniella occidentalis</i>)	acrinatrina; lufenurão; metiocarbe
MOSCA DO MEDITERRÂNEO (<i>Ceratitis capitata</i>) (TOMATE ARBÓREO)	lufenurão
HERBICIDAS	
INFESTANTE (Classe)	SUBSTÂNCIA ATIVA
INFESTANTES ANUAIS E VIVAZES	cicloxidime
MONOCOT.	fluazifope-P-butilo; quizalofope-P-etilo; S-metolacoloro;
MONOCOT. DICOT.	diquato; flufenacete+metribuzina; glifosato(sal de amônio); metribuzina; pendimetalina; rimsulfurão

CULTURA DO MILHO	
INSETICIDAS/FUNGICIDAS	
DOENÇA/PRAGA	SUBSTÂNCIA ATIVA
ALFINETE	clorpirifos; teflutrina
BROCAS	indoxacarbe
NÓCTUAS	alfa-cipermetrina; beta-ciflutrina; deltametrina; lambda-cialotrina; teflutrina
PIRALE	alfa-cipermetrina; lambda-cialotrina; deltametrina
SCUTIGERELA	clorpirifos; teflutrina
SESAMIA	deltametrina
HERBICIDAS	
INFESTANTE (Classe)	SUBSTÂNCIA ATIVA
GRAMÍNEAS E DICOT. ANUAIS	dimetenamida-P; dimetenamida-P+terbutilazina; mesotriona+s-metolacoloro+terbutilazina; mesotriona+terbutilazina; nicossulfurão; tembotriona+isoxadifene-etilo;
GRAMÍNEAS E DICOT.	nicossulfurão+terbutilazina
DICOT.	bromoxinil; bromoxinil(octonoato); bromoxinil(éster butírico); bromoxinil+prosulfurão; dicamba(sal de dimetilamônio); dicamba+tritossulfurão
MONOCOT.	s-metolacoloro
MONOCOT. DICOT.	bentazona; bentazona+dicamba; bentazona+terbutilazina; bromoxinil+terbutilazina; diquato; flufenacete+terbutilazina; foramsulfurão+isoxadifene-etilo; glifosato(sal de isopropilamônio); linurão; mesotriona; mesotriona+s-metolacoloro+benoxacor; nicossulfurão+terbutilazina; nicossulfurão+rimsulfurão; pendimetalina; nicosulfurão; rimsulfurão; s-metolacoloro+terbutilazina; sulcotriona; terbutilazina
INFESTANTES DE FOLHA LARGA	2,4-D (2-éster etilhexílico)+ florasulame

**ANEXO IV – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DE PARTIÇÃO AMBIENTAL DAS
SUBSTÂNCIAS ACTIVAS HOMOLOGADOS PARA A CULTURA DO MILHO E TOMATE, EM
PORTUGAL (FOOTPRINT, 2012 E DGADR, 2012)**

PESTICIDA	MM (g/mol)	P.Fusão (°C)	Sw (mg/L)	P (Pa)	Log K _{ow}	K _{oc} (mg/Lg C.O.)	pK _a (ou pK _b)	DT ₅₀ solo (dias)
HERBICIDAS								
2,4-D	221,04	139,3	23180	1,87E-5	-0,83	88,4	2,87	10
bentazona	240,3	140	570	1,7E-4	-0,46	55,3	328	13
bromoxinil	276,9	188,7	90	1,7E-4	1,04	302	3,86	1
cicloxidime	325,46	37,1	53	1E-5	1,36	59	4,17	0,65
dicamba	221,04	115	250000	0,00167	-1,88	2 ⁽⁴⁾	1,87	14
dimetenamida-P	275,8	Not applicable	1450	0,0025	1,89	139 ⁽³⁾	Not applicable	11
diquato	184,24	325	718000	1E-5	-4,60	2180000	-	5500 ⁽³⁾
florasulame	359,28	193,5	6360	1E-5	-1,22	-	4,54	8,5
fluazifope-P-butilo	383,36	-46	0,93	1,2E-4	4,5	3394	Not applicable	1
flufenacete	363,33	78	56	9E-5	3,2	401	Not applicable	40
foramsulfurão	452,5	194,5	3293	4,2E-12	-0,78	-	4,6	5,5
glifosato (sal de amónio)	186,1	190	144000	9E-6	-3,7	24000	8,18E-5	130
glifosato (sal de isopropilamónio)	228,18	153,5-206	11600	2,10E-6	-5,4	6920	-	47
isoxadifene-etilo	295,34	-	-	-	-	-	-	-
linurão	249,09	94	63,8	5,1E-3	3	739	Not applicable	48
mesotriona	339,32	165,3	160	5,7E-6	0,11	122	3,12	32
metribuzina	214,29	125	1165	1,21E-4	1,65	60 ⁽⁴⁾	0,99	11,5
nicosulfurão	410,41	145	7500	8E-10	0,61	30	4,78	26
pendimetalina	281,31	58	0,33	1,94E-3	5,2	17581	2,8	90
prosulfurão	419,38	155	4000	3,5E-6	1,5	22,5 ⁽⁴⁾	3,76	16
quizalofope-P-etilo	372,8	91,9	0,31	4E-5	4,28	540	-	45
rimisulfurão	431,44	172	7300	8,9E-7	-1,46	50,3	4	24,3
s-metolacoloro	283,79	-61,1	480	0,0037	3,05	215 ⁽¹⁾	Not applicable	15
sulcotriona	328,77	139	1670	5E-6	-1,7	492 ⁽⁴⁾	3,13	3,6
tembotriona	440,82	123	28300	1,1E-8	-1,09	-	3,18	30
terbutilazina	229,71	176	6,6	1,2E-4	3,4	162 ⁽¹⁾	1,9	75,1
tritossulfurão	445,30	168	78,3	1E-6	2,93	-	4,69	26
FUNGICIDAS								
azoxistrobina	403,4	116	6,7	1,1E-10	2,5	589	Not applicable	78
benalaxil	325,40	76,8	28,6	5,72E-4	3,54	4998	Not applicable	49
benalaxil-M	325,40	76	33	5,95E-5	3,67	7175	-	80
captana	300,61	174	5,2	4,2E-6	2,5	200	-	0,8
ciazofamida	324,78	152,7	0,114	1,33E-5	3,2	736 ⁽²⁾	Not applicable	10
cimoxanil	198,18	161	780	1,5E-4	0,67	38 ⁽¹⁾	9,3	0,7
ciprodinil	225,29	75,9	13	5,1E-4	4	1706 ⁽²⁾	4,44	37
clortalonil	265,91	252,1	0,81	7,6E-5	2,94	850	Not applicable	22
cobre (hidróxido)	97,56	229	0,506	1E-9	0,44	12000	-	10000
cobre (óxido)	427,14	240	1,19	1E-8	0,44	-	-	10000
Cobre (sulfato de cobre e cálcio – mistura bordalesa)	-	-	-	-	-	-	-	-
Cobre (sulfato de cobre tribásico)	461,3	360	3,42	3,4E-13	0,44	9500	Not applicable	10000
<i>Coniothyrium minitans</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
difenoconazol	406,26	82,5	15,0	3,33E-8	4,36	3759	1,07	130
dimetomorfe	387,86	137,2	28,95	9,85E-7	2,68	290 ⁽¹⁾	-1,3	57
enxofre	32,06	117	0,063	9,8E-5	0,23	1950	Not applicable	30
famoxadona	374,39	141,8	0,11	6,4E-7	4,8	3632	Not applicable	6
fenehexamida	302,20	153	20	4E-7	3,51	475	-	1
fludioxonil	248,19	199,8	1,8	3,9E-7	4,12	145600	0	164
folpete	296,56	178,5	0,8	2,1E-5	3,02	304	Not applicable	4,7
iprodiona	330,17	134	12,2	5E-7	3,1	700	-	84
iprovalicarbe	320,43	164	17,8	7,9E-8	3,2	106	Not applicable	15,5
mancozebe	271,3	172	6,2	1,3E-5	1,33	998	10,3	1
mandipropamida	411,9	97	4,2	9,4E-7	2,1	847	Not applicable	17
metalaxil	279,33	67,9	7100	7,5E-4	1,65	70	0	42

PESTICIDA	MM (g/mol)	P.Fusão (°C)	Sw (mg/L)	P (Pa)	Log K _{ow}	K _{oc} (mg/Lg C.O.)	pK _a (ou pK _b)	DT _{50 solo} (dias)
FUNGICIDAS (cont.)								
metalaxil-M	279,33	-38,7	26000	0,0033	1,71	45	Not applicable	39
metirame	(1088,7)x	156	2	1E-5	1,76	500000	Not applicable	1
piraclostrobina	387,8	64,5	1,9	2,6E-8	3,99	9304	Not applicable	32
pirimetanil	199,11	96,3	121	0,0011	2,84	265 ⁽²⁾	3,52	55
propamocarbe (hidrocloroeto)	224,73	64,2	1005000	8,7E-4	-1,3	1E6	9,6	39,3
propinebe	289,80	150	10	1,6E-4	-0,26	18 ⁽²⁾	Not applicable	3
INSECTICIDAS								
abamectina	866,6	165,6	1,21	3,7E-6	4,4	1,804	Not aplic	30
acetamiprida	222,67	98,9	2950	1,73E-7	0,8	200	0,7	3
acrinatrina	541,44	81	0,002	4,4E-8	6,3	48231	Does not dissociate	39,2
alfa-cipermetrina	416,30	81,5	0,004	3,4E-7	5,5	57889	5	35
azadiractina ¹	720,7	156	260	3,6E-9	1,09	7	-	25
<i>Bacillus thurgiensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
beta-ciflutrina	434,29	93,5	0,0012	5,6E-8	5,9	64300	Not applicable	13
bifentrina	422,88	79,6	0,001	1,78E-5	6,6	236610	Not applicable	26
ciflutrina	434,29	79	0,0066	3E-7	6	123930	-	33
cipermetrina	416,3	41,2	0,009	2,3E-7	5,3	156250	Not applicable	60
ciromazina	166,18	223,2	13000	4,48E-7	0,069	409	5,22	93
clorantiraniliprol	483,15	209	1,02	6,3E-12	2,86	328	10,88	210
clorpirifos	350,89	41,5	1,05	0,00143	4,7	8151	Not applicable	50
clorpirifos-metilo	322,53	46	2,74	3E-3	4	4645	-	3
deltametrina	505,2	101	0,0002	1,24E-8	4,6	10240000	Not applicable	13
emamectina	886,1 ⁽¹⁾	143,5 ⁽¹⁾	0,024 ⁽¹⁾	4E-6 ⁽¹⁾	5,0 ⁽¹⁾	377000	-	300
esfenvalerato	419,90	60	0,001	1,2E-9	6,24	5300	Not applicable	44
hexitiazox	352,88	105,4	0,1	1,33E-6	2,67	6200 ⁽¹⁾	Not applicable	30
imidaclopride	255,66	144	610	4E-10	0,57	1,52	Not applicable	191
indoxacarbe	527,83	88,1	0,2	6E-6	4,65	6450	Not applicable	17
lamba-cialotrina	449,85	49,2	0,005	2E-7	6,9	330000	Not applicable	25
lufenurão	511,16	169,1	0,046	4E-6	5,12	54000	10,2	16,3
metiocarbe	225,31	118,5	27	1,5E-5	3,18	-	Not applicable	1,4
metomil	162,21	79,6	55000	7,2E-4	0,09	72	Not applicable	7
pimetrozina	217,23	217	270	4,2E-6	-0,19	1510	4,06	14
propargite	350,47	210	0,215	4,04E-6	5,7	3,6 ⁽¹⁾	Not applicable	56
spinosade ⁽²⁾	739	91,75	235	2,50E-8	4,25	34600	7,985	0,5
teflutrina	418,73	44,6	0,016	0,0084	6,4	112900	9	37
tiametoxame	291,71	139,1	4100	6,6E-9	-0,13	56,2	Not applicable	50

NOTA: MM – massa molar; P.Fusão – ponto de fusão; Sw – solubilidade em água; P - pressão de vapor; log K_{ow} – logaritmo do coeficiente de partição octanol-água; K_{oc} – Coeficiente de partição carbono orgânico-água; pK_a/p_b – constante de ionização de um ácido/base; DT_{50 solo} – meia vida no solo.

Todos os dados foram recolhidos a partir de (FOOTPRINT, 2012)

E – exponencial de base 10

- dados não disponíveis

(1) (Tomlin, 2006)

(2) (Gonçalves P. , 2008)

(3) (Pereira, 2008)

(4) (Nunes, 2006)

**ANEXO V – DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL PREVISTA (%) (PED) DAS SUBSTÂNCIAS ACTIVAS
HOMOLOGADAS PARA A CULTURA DO MILHO E TOMATE, EM PORTUGAL (2012)**

PESTICIDA	PED (%)						
	Água	Ar	Solo	Sedimentos	Sólidos Suspensos	Biota Aquático	Fugacidade (µPa)
HERBICIDAS							
2,4-D	100	3,60E-6	0,0131	2,91E-4	9,1E-6	7,39E-7	4,03E-7
bentazona	100	1,45E-3	0,0307	6,82E-4	2,13E-5	1,73E-6	1,49E-4
bromoxinil	99	0,0104	0,961	0,0214	6,68E-4	5,43E-5	9,35E-4
cicloxidime	98,0	1,21E-3	1,99	0,0442	1,38E-3	1,12E-4	9,24E-5
dicamba	100	2,98E-5	1,17E-3	2,59E-5	8,11E-7	6,59E-8	3,34E-6
dimetenamida-P	-	-	-	-	-	-	-
diquato	-	-	-	-	-	-	-
florasulame	100	1,14E-5	5,34E-3	1,19E-4	3,71E-6	3,01E-7	7,86E-7
fluazifope-P-butilo	3,37	0,0336	94,4	2,10	0,0656	5,33E-3	2,17E-3
flufenacete	41,1	4,84E-3	57,6	1,28	0,0400	3,25E-3	3,30E-4
foramsulfurão*	100	1,19E-10	0,0147	3,27E-4	1,02E-5	1,66E-6	1,10E-6
glifosato (sal de amónio)	100	2,35E-7	8,86E-5	1,97E-6	6,15E-8	5,00E-9	3,12E-8
glifosato (sal de isopropilamónio)	100	8,33E-7	8,86E-5	1,97E-6	6,15E-8	5,00E-9	9,05E-8
isoxadifene-etilo	-	-	-	-	-	-	-
linurão	52,4	0,210	46,4	1,03	0,0322	2,62E-3	0,0209
mesotriona	99,9	2,44E-4	0,114	2,53E-3	7,91E-5	6,43E-6	1,78E-5
metribuzina	96,1	4,31E-4	3,80	0,0845	2,64E-3	2,15E-4	4,99E-5
nicosulfurão*	99,6	3,03E-10	0,359	7,98E-3	2,49E-4	4,06E-5	1,21E-6
pendimetalina	0,690	0,230	96,8	2,15	0,0673	5,47E-3	0,0203
prosulfurão	97,2	7,20E-6	2,72	0,0605	1,89E-3	1,54E-4	4,25E-7
quizalofope-P-etilo	5,47	0,0531	92,3	2,05	0,0641	5,21E-3	3,53E-4
rimisulfurão*	90,0	1,53E-6	9,78	0,217	6,79E-3	3,12E-7	1,04E-6
s-metolaclo	49,6	0,0219	49,3	1,09	0,0342	2,78E-3	1,91E-3
sulcotriona	100	1,99E-5	1,77E-3	3,93E-5	1,23E-6	9,98E-8	1,50E-6
tembotriona*	100	3,51E-9	7,20E-3	1,60E-4	5,00E-6	8,13E-7	1,13E-6
terbutilazina	30,5	0,0257	67,9	1,51	0,0471	3,83E-3	2,77E-3
tritossulfurão	56,5	6,48E-5	42,6	0,946	0,0296	2,40E-3	3,61E-6
FUNGICIDAS							
azoxistrobina*	43,4	6,60E-8	55,3	1,23	0,0384	1,37E-3	5,39E-7
benalaxil	24,1	0,0317	74,1	1,65	0,0515	4,1E-3	2,41E-3
benalaxil-M	19,1	2,26E-3	79,1	1,76	0,0549	4,47E-3	1,72E-4
captana	77,7	3,81E-3	21,8	0,484	0,0151	1,23E-3	3,14E-4
ciazofamida	95,8	0,732	1,20E-7	2,99	0,0934	7,59E-3	0,0559
cimoxanil	99,6	7,65E-4	0,412	9,17E-3	2,86E-4	2,33E-5	9,57E-5
ciprodinil	9,94	0,0177	88,0	1,96	0,0611	4,97E-3	1,95E-3
clortalonil	55,7	0,281	43,0	0,955	0,0299	2,43E-3	0,0261
cobre (hidróxido)*	3,63	1,47E-9	94,2	2,09	0,0654	9,99E-7	1,86E-7
cobre (oxicloreto)*	99,7	1,72E-7	0,275	5,40E-3	1,69E-4	2,74E-5	1,17E-6
Cobre (sulfato de cobre e cálcio – mistura bordalesa)	-	-	-	-	-	-	-
Cobre (sulfato de cobre tribásico)*	4,55	9,27E-14	93,3	2,07	0,0648	1,25E-6	4,93E-8
<i>Coniothyrium minitans</i>	-	-	-	-	-	-	-
difenoconazol*	4,60	8,49E-7	93,3	2,07	0,0648	0,0105	5,66E-8
dimetomorfe*	69,7	2,92E-4	29,6	0,657	0,0205	3,34E-3	8,99E-7
enxofre	98,7	0,993	0,148	3,30E-3	1,03E-4	8,38E-6	0,768
famoxadona*	1,72	1,62E-3	96,0	2,13	0,0667	0,0108	2,30E-8
fenehexamida*	48,8	5,00E-5	50,1	1,11	0,0348	0,0158	8,07E-7
fludioxonil*	0,310	3,43E-6	97,5	2,17	0,0677	4,09E-4	6,24E-9
folpete	51,3	0,0805	47,5	1,06	0,0330	2,68E-3	6,73E-3
iprodiona*	39,3	5,64E-5	59,4	1,32	0,0412	4,95E-3	5,95E-7
iprovalicarbe*	81,0	18,5	18,5	0,412	0,0129	0,0128	1,26E-6

PESTICIDA	PED (%)						
	Água	Ar	Solo	Sedimentos	Sólidos Suspensos	Biota Aquático	Fugacidade (µPa)
FUNGICIDAS (cont.)							
mancozebe	98,1	0,0113	1,86	0,0413	1,29E-03	1,05E-4	1,03E-3
mandipropamida*	89,8	1,69E-3	10,0	0,198	6,69E-3	1,13E-3	1,09E-6
metalaxil	96,1	5,72E-4	3,80	0,0845	2,64E-3	2,15E-4	5,08E-5
metalaxil-M	95,6	6,83E-4	4,34	0,0964	3,01E-3	2,45E-4	6,06E-5
metirame	94,9	0,104	4,84	0,107	3,36E-3	2,73E-4	2,37E-3
piraclostrobina*	4,64	5,05E-6	93,2	2,07	0,0647	4,53E-3	5,98E-8
pirimetanil	61,5	0,0224	37,7	0,837	0,0261	2,13E-3	2,79E-3
propamocarbe (hidrocloroeto)	100	3,92E-6	4,44E-3	9,86E-5	3,08E-6	2,51E-7	4,33E-7
propinebe	99,9	0,0934	0,0486	1,08E-3	3,37E-5	2,74E-6	7,99E-3
INSECTICIDAS							
abamectina	4,21	2,25E-3	93,6	2,08	0,0650	5,29E-3	6,44E-5
acetamiprida*	69,3	7,54E-7	30	0,666	0,0208	4,38E-3	1,56E-6
acrinatrina*	0,928	3,43E-3	96,7	2,15	0,0671	0,186	8,57E-9
alfa-cipermetrina*	0,774	0,0110	96,7	2,15	0,0672	0,0244	9,29E-9
azadiractina*	99,4	2,81E-10	0,616	0,0137	4,28E-4	6,96E-5	6,89E-7
<i>Bacillus thurgiensis</i>	-	-	-	-	-	-	-
beta-ciflutrina*	0,697	1,16E-3	96,9	2,15	0,0673	0,0554	8,03E-9
bifentrina	0,0277	0,0420	97,6	2,17	0,0678	5,51E-3	2,46E-3
ciflutrina*	0,362	3,94E-3	97,0	2,15	0,0673	0,0362	4,17E-9
cipermetrina*	0,289	1,18E-	97,4	2,17	0,0677	5,77E-3	3,47E-9
ciromazina*	99,9	1,19E-7	0,0641	2,30E-3	7,19E-5	1,17E-5	3,01E-6
clorantianiliprol*	58,0	3,80E-8	41,1	0,912	0,0285	4,20E-3	6,00E-7
clorpirifos	2,15	0,207	95,4	2,12	0,0663	5,39E-3	0,0146
clorpirifos-metilo	9,87	0,703	87,4	1,94	0,0607	4,93E-3	0,0540
deltametrina*	2,44	0,0155	86,0	1,91	0,0598	9,72E-03	2,42E-8
emamectina	1,09	0,0325	96,6	2,15	0,0671	5,45E-3	9,09E-4
esfenvalerato*	7,73	6,34E-4	88,5	1,97	0,0615	1,35	9,20E-8
hexitiazox	69,5	0,0658	28,8	0,640	0,0200	1,63E-3	4,62E-3
imidaclopride*	99,7	3,48E-9	0,328	7,30E-3	2,28E-4	3,71E-5	1,95E-6
indoxacarbe	2,41	7,70E-3	95,4	2,12	0,0662	5,38E-3	3,62E-4
lamba-cialotrina*	0,0139	5,70E-5	97,7	2,17	0,0679	0,0110	1,54E-10
lufenurão	0,830	7,44E-3	96,9	2,15	0,0673	5,47E-3	3,61E-4
metiocarbe	42,2	1,06E-3	56,5	1,26	0,0393	3,19E-3	1,17E-4
metomil	99,9	4,28E-5	0,109	2,42E-3	7,56E-5	6,14E-6	6,54E-6
pimetrozina	99,9	6,81E-5	0,0571	1,27E-3	3,97E-5	3,23E-6	7,77E-6
propargite	0,220	2,92E-4	97,5	0,220	2,17	0,0677	5,51E-3
spinosade ⁽²⁾	1,15	4,45E-8	96,60	2,15	6,71E-2	2,04E-3	-
teflutrina	0,0431	1,91	95,8	2,13	0,0665	5,41E-3	0,113
tiametoxame*	99,9	9,64E-9	0,0655	1,46E-3	4,55E-5	7,40E-6	1,71E-06

NOTA: falta de dados de base, que impossibilitaram a aplicação do modelo;

* - pesticidas de tipo 2;

⁽²⁾ (Gonçalves P. , 2008).

ANEXO VI – POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DOS PESTICIDAS EM ESTUDO ATRAVÉS DO CÁLCULO DOS ÍNDICES DE LIXIVIAÇÃO GUS E DE BACCI & GAGGI

HERBICIDAS	GUS	Bacci & Gaggi	FUNGICIDAS	GUS	Bacci & Gaggi	INSECTICIDAS	GUS	Bacci & Gaggi
2,4-D	2,05	2,29E-1	azoxistrobina	2,33	2,73E-1	abamectina	5,52	8,31E-1
bentazona	2,51	3,68E-1	benalaxil	0,51	2,78E-2	acetamiprida	0,81	4,03E-2
bromoxinil	0	9,34E-3	benalaxil-M	0,27	3,05E-2	acrinatrina	-1,09	2,38E-3
cicloxidime	-0,42	2,69E-2	captana	-0,16	1,10E-2	alfa-cipermetrina	-1,18	1,76E-3
dicamba	4,23	7,71E-1	ciazofamida	0,79	3,77E-2	azadiractina	-1,18	8,11E-1
dimetenamida-P	2,06	-	cimoxanil	-0,37	4,10E-2	<i>Bacillus thurgiensis</i>	-	-
diquato	-8,75	3,35E-4	ciprodinil	1,36	5,94E-2	beta-ciflutrina	-0,90	5,95E-4
florasulame	-	-	clortalonil	1,44	7,00E-2	bifentrina	-1,94	3,23E-4
fluazífope-P-butilo	0	8,62E-4	cobre (hidróxido)	-0,32	5,93E-2	ciflutrina	-1,66	7,83E-4
flufenacete	2,24	2,20E-1	cobre (oxicloreto)	-	-	cipermetrina	-2,12	1,11E-3
foramsulfurão	-	-	Cobre (sulfato de cobre e cálcio – mistura bordalesa)	-	-	ciromazina	2,73	3,91E-1
glifosato (sal de amônio)	-0,80	1,35E-2	Cobre (sulfato de cobre tribásico)	0,09	7,44E-2	clorantniliprol	3,45	6,25E-1
glifosato (sal de isopropilamônio)	0,26	1,95E-2	<i>Coniothyrium minitans</i>	-	-	clorpirifos	0,15	1,76E-2
isoxadifene-etilo	-	-	difenoconazol	0,89	8,12E-2	clorpirifos-metilo	0,16	1,89E-3
linurão	1,90	1,57E-1	dimetomorfe	2,70	3,58E-1	deltametrina	-3,35	3,74E-6
mesotriona	2,88	4,16E-1	enxofre	1,05	4,30E-2	emamectina	-1,75	1,33E-3
metribuzina	2,35	3,2E-1	famoxadona	0,34	4,81E-3	esfenvalerato	0,45	2,37E-2
nicossulfurão	3,57	6,55E-1	fenehexamida	0	5,97E-3	hexitiazox	0,30	1,40E-2
pendimetalina	-0,48	1,9E-2	fludioxonil	-2,58	2,60E-3	Imidaclopride	8,70	9,79E-1
prosulfurão	3,18	5,90E-1	folpete	1,02	4,16E-2	indoxacarbe	0,23	7,68E-3
quizalofope-P-etilo	2,09	1,91E-1	iprodiona	2,22	2,52E-1	lamba-cialotrina	-2,12	2,23E-4
rimsulfurão	3,18	5,41E-1	iprovalicarbe	2,35	2,75E-1	lufenurão	-0,88	8,88E-4
s-metolaclopro	1,96	1,61E-1	mancozebe	-1,0	2,91E-3	metiocarbe	-	-
sulcotriona	0,73	2,06E-2	mandipropamida	1,31	5,55E-2	metomil	1,81	2,00E-1
tembotriona	-	-	metalaxil	3,50	6,07E-1	pimetrozina	0,94	2,64E-2
terbutilazina	3,35	5,55E-1	metalaxil-M	3,37	6,75E-1	propargite	6,02	8,84E-1
tritossulfurão	-	-	metirame	0	5,89E-6	spinosade	0,16	4,25E-5
			piraclostrobina	0,05	1,00E-2	teflutrina	-1,65	9,05E-4
			pirimetanil	3,93	3,70E-1	tiametoxame	3,82	6,89E-1
			propamocarbe (hidrocloroeto)	-2,95	1,15E-4			
			propinebe	1,30	2,38E-1			